

TENT COOPERATION TREATY

PCT

**NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE**

(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

Date of mailing (day/month/year) 23 January 2001 (23.01.01)																			
Applicant's or agent's file reference 1999/F017 PCT	IMPORTANT NOTIFICATION																		
International application No. PCT/EP99/06680	International filing date (day/month/year) 10 September 1999 (10.09.99)																		
<p>1. The following indications appeared on record concerning:</p> <p><input type="checkbox"/> the applicant <input type="checkbox"/> the inventor <input type="checkbox"/> the agent <input type="checkbox"/> the common representative</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Name and Address AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG Patent- und Lizenzabteilung Gebäude K 801 Industriepark Höchst 65926 Frankfurt am Main GERMANY</td> <td style="width: 25%;">State of Nationality</td> <td style="width: 25%;">State of Residence</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Telephone No.</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Fax No.</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Telex No.</td> </tr> </table>		Name and Address AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG Patent- und Lizenzabteilung Gebäude K 801 Industriepark Höchst 65926 Frankfurt am Main GERMANY	State of Nationality	State of Residence			Telephone No.			Fax No.			Telex No.						
Name and Address AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & CO. KG Patent- und Lizenzabteilung Gebäude K 801 Industriepark Höchst 65926 Frankfurt am Main GERMANY	State of Nationality	State of Residence																	
		Telephone No.																	
		Fax No.																	
		Telex No.																	
<p>2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> the person <input type="checkbox"/> the name <input type="checkbox"/> the address <input type="checkbox"/> the nationality <input type="checkbox"/> the residence</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;">Name and Address AHRENS, Gabriele Jasperallee 1 a 38102 Braunschweig GERMANY</td> <td style="width: 25%;">State of Nationality</td> <td style="width: 25%;">State of Residence</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Telephone No.</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>49 531/23818-0</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Fax No.</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>49 531/23818-18</td> </tr> <tr> <td></td> <td></td> <td>Telex No.</td> </tr> </table>		Name and Address AHRENS, Gabriele Jasperallee 1 a 38102 Braunschweig GERMANY	State of Nationality	State of Residence			Telephone No.			49 531/23818-0			Fax No.			49 531/23818-18			Telex No.
Name and Address AHRENS, Gabriele Jasperallee 1 a 38102 Braunschweig GERMANY	State of Nationality	State of Residence																	
		Telephone No.																	
		49 531/23818-0																	
		Fax No.																	
		49 531/23818-18																	
		Telex No.																	
<p>3. Further observations, if necessary: The applicant's correspondence address in box 1 should now be replaced by the agent, as indicated in box 2. </p>																			
<p>4. A copy of this notification has been sent to:</p> <table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%;"><input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office</td> <td style="width: 50%;"><input type="checkbox"/> the designated Offices concerned</td> </tr> <tr> <td><input type="checkbox"/> the International Searching Authority</td> <td><input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned</td> </tr> <tr> <td><input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority</td> <td><input type="checkbox"/> other:</td> </tr> </table>		<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned	<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned	<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:												
<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned																		
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned																		
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:																		



ATENT COOPERATION TREA. Y

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT**NOTIFICATION OF ELECTION**

(PCT Rule 61.2)

Date of mailing (day/month/year) 13 November 2000 (13.11.00)	To: Commissioner US Department of Commerce United States Patent and Trademark Office, PCT 2011 South Clark Place Room CP2/5C24 Arlington, VA 22202 ETATS-UNIS D'AMERIQUE in its capacity as elected Office
International application No. PCT/EP99/06680	Applicant's or agent's file reference 1999/F017 PCT
International filing date (day/month/year) 10 September 1999 (10.09.99)	Priority date (day/month/year) 27 February 1999 (27.02.99)
Applicant BÄCKER, Michael et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
19 September 2000 (19.09.00)

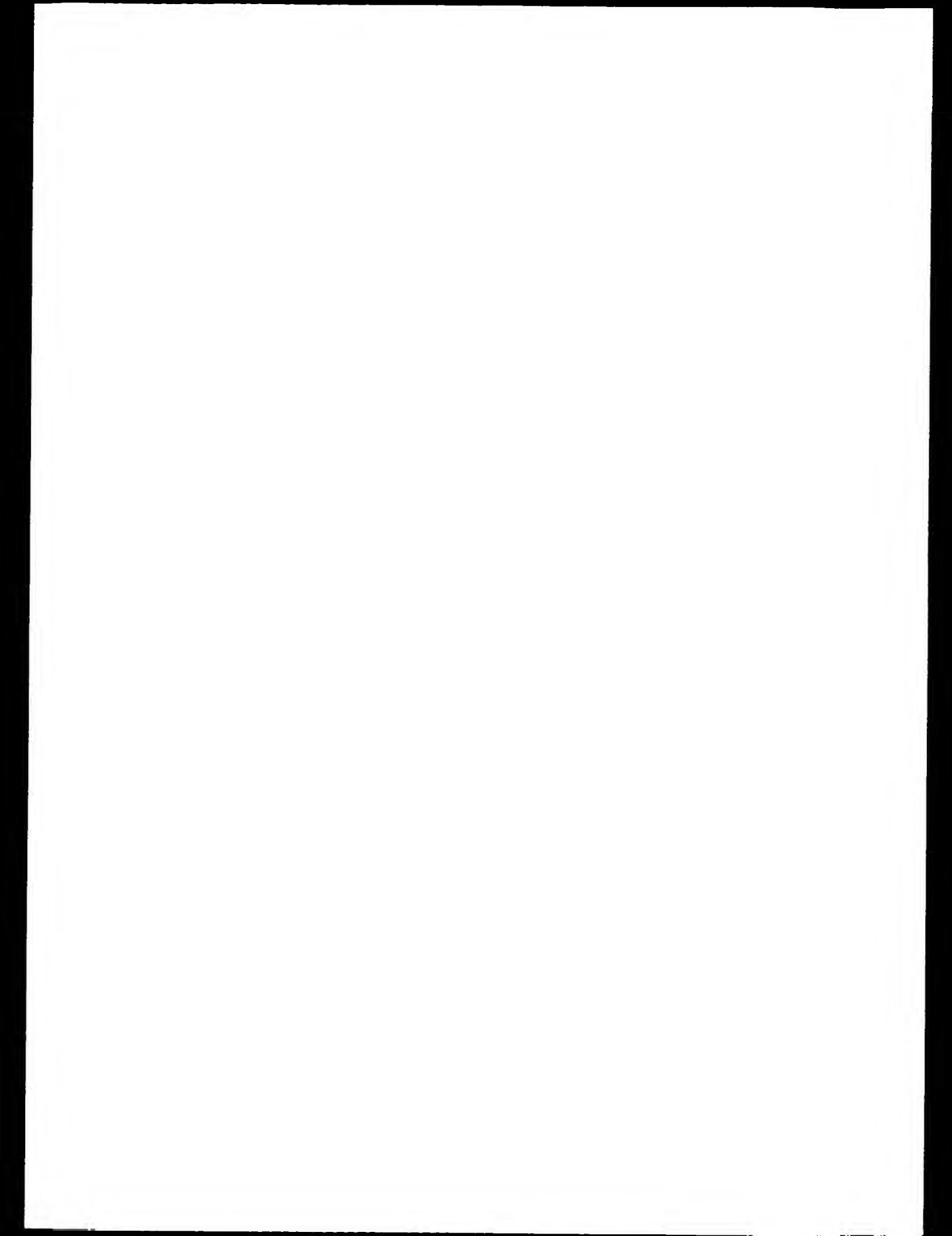
in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Olivia TEFY Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---



**VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM
GEBIET DES PATENTWESENS**

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

REC'D 20 JUN 2001
WIPO

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts HOE 123D/RI	WEITERES VORGEHEN	siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)
Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06680	Internationales Anmelde datum (Tag/Monat/Jahr) 10/09/1999	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 27/02/1999

Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK
H01L39/24

Anmelder

AVENTIS RESEARCH & TECHNOLOGIES GMBH & C... ET AL.

1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 9 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.
<p><input checked="" type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt 7 Blätter.</p>
3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:

- I Grundlage des Berichts
- II Priorität
- III Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
- IV Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
- V Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erforderlichen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
- VI Bestimmte angeführte Unterlagen
- VII Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
- VIII Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 19/09/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 18.06.2001
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Meul, H Tel. Nr. +49 89 2399 2494





INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06680

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigefügt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):
Beschreibung, Seiten:

1-3,5-18,21,22	ursprüngliche Fassung		
4,19,20,23	eingegangen am	24/04/2001	mit Schreiben vom 23/04/2001

Patentansprüche, Nr.:

2-21,23-25	ursprüngliche Fassung		
1,22	eingegangen am	24/04/2001	mit Schreiben vom 23/04/2001

Zeichnungen, Blätter:

1,2	eingegangen am	24/04/2001	mit Schreiben vom 23/04/2001
-----	----------------	------------	------------------------------

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06680

- Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- Beschreibung, Seiten:
 Ansprüche, Nr.:
 Zeichnungen, Blatt:

5. Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

III. Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erforderliche Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Folgende Teile der Anmeldung wurden nicht daraufhin geprüft, ob die beanspruchte Erfindung als neu, auf erforderlicher Tätigkeit beruhend (nicht offensichtlich) und gewerblich anwendbar anzusehen ist:

- die gesamte internationale Anmeldung.
 Ansprüche Nr. 18-23,25.

Begründung:

- Die gesamte internationale Anmeldung, bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. beziehen sich auf den nachstehenden Gegenstand, für den keine internationale vorläufige Prüfung durchgeführt werden braucht (*genaue Angaben*):
- Die Beschreibung, die Ansprüche oder die Zeichnungen (*machen Sie hierzu nachstehend genaue Angaben*) oder die obengenannten Ansprüche Nr. sind so unklar, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte (*genaue Angaben*):
- Die Ansprüche bzw. die obengenannten Ansprüche Nr. 18-23,25 sind so unzureichend durch die Beschreibung gestützt, daß kein sinnvolles Gutachten erstellt werden konnte.
- Für die obengenannten Ansprüche Nr. wurde kein internationaler Recherchenbericht erstellt.
2. Eine sinnvolle internationale vorläufige Prüfung kann nicht durchgeführt werden, weil das Protokoll der Nukleotid- und/oder Aminosäuresequenzen nicht dem in Anlage C der Verwaltungsvorschriften vorgeschriebenen Standard entspricht:



INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06680

- Die schriftliche Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.
- Die computerlesbare Form wurde nicht eingereicht bzw. entspricht nicht dem Standard.

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	16-17
	Nein: Ansprüche	1-15,24
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	16-17
	Nein: Ansprüche	1-15,24
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-17,24
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen **siehe Beiblatt**

VI. Bestimmte angeführte Unterlagen

1. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)
und / oder
2. Nicht-schriftliche Offenbarungen (Regel 70.9)

siehe Beiblatt

VII. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

Es wurde festgestellt, daß die internationale Anmeldung nach Form oder Inhalt folgende Mängel aufweist:
siehe Beiblatt

VIII. Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Zur Klarheit der Patentansprüche, der Beschreibung und der Zeichnungen oder zu der Frage, ob die Ansprüche in voller Umfang durch die Beschreibung gestützt werden, ist folgendes zu bemerken:
siehe Beiblatt



Zu Punkt I/5

Grundlage des Berichts: Unerlaubte Änderungen

In Anspruch 1 wurde das ursprünglich verwendete Merkmal "bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist" abgeändert in "bei der das Formkörpermaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist". Diese Änderung erfüllt nicht die Erfordernisse der Regel 70.2 (c) PCT und wird daher für den vorläufigen Prüfungsbericht nicht berücksichtigt.

Zu Punkt III

Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit

1. Patentanspruch 18 entspricht nicht den Erfordernissen des Artikels 6 PCT, weil ein Formkörper mit einem Maximalwert der Remanenzinduktion bei 77 K und 0 T von mindestens 1100 mT nicht von der Beschreibung gestützt ist (vgl. vorliegende Ausführungsbeispiele 1 und 2 mit $B_{z,\max} < 1100$ mT). Die besonders bevorzugt zu erzielende Remanenzinduktion von mehr als 1200 mT, 1300 mT oder 1400 mT ist noch weniger gestützt. Der beanspruchte Gegenstand erscheint daher im Hinblick auf die in der Beschreibung tatsächlich offenbarten Möglichkeiten des vorliegenden Vergütungsverfahrens als spekulatives Wunschergebnis, für das der Fachmann aus der Beschreibung keine konkreten Realisierungshinweise entnehmen kann. Nachträglich vorgelegte Daten können diesen Mangel nicht beheben.
2. Die Ansprüche 19-23 und 25 sind wegen ihrer Abhängigkeit von Anspruch 18 ebenfalls nicht gestützt und erlauben keine sinnvolle Prüfung von Neuheit und erfinderischer Tätigkeit.



Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Regel 66.2 (a) (ii) hinsichtlich der Neuheit, der erforderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

D1: WO 00/15581 A (vgl. Punkt VI. dieses Bescheids)
D2: EP 0 837 513 A1

2. Das Verfahren gemäß Anspruch 1 ist nicht neu im Sinne des Artikels 33.2 PCT.
Dies wird folgendermaßen begründet:

Aus dem Dokument D1 ist ein Verfahren zum Ausheilen von Rissen in Y-Ba-Cu-O Formkörpern bekannt, bei dem ein Auftragsmaterial (Füllmaterial), das bei einer tieferen Temperatur als das Material des Formkörpers schmilzt oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist, auf den Formkörper aufgebracht wird und der so behandelte Formkörper auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der nur das Auftragsmaterial schmilzt oder fließfähig ist (vgl. Anspruch 1 und Beispiel 1 in D1). D1 lehrt weiter, daß der Formkörper mit dem erhitzten Auftragsmaterial in einem Sauerstoff enthaltenden Gas thermisch nachbehandelt werden muß, um die supraleitenden Eigenschaften zu verbessern (vgl. S. 10, Z. 4-6 in D1). Dieses Verfahren ist ein Vergütungsverfahren, mit dem die Oberfläche des Formkörpers "modifiziert" wird, indem das Auftragsmaterial teilweise den Oberflächen-nahen Bereich des Formkörpers "infiltriert" (vgl. S. 5, Z. 13-19 in D1), und auch die magnetischen Eigenschaften, insbesondere die Levitationskraft und die maximale Remanenzinduktion, verbessert werden (vgl. S. 10, Z. 18-23 in D1).

Im Verfahren gemäß vorliegendem Anspruch 1 wird weder ausdrücklich von einem an sich defektfreien supraleitenden Formkörper ausgegangen noch die in D1 angewandte Art der Vergütung inklusive epitaktischer Rekristallisation des teilweise in die Oberfläche des Formkörpers eingedrungenen (infiltrierten)



Auftragsmaterials ausgeschlossen.

Das Verfahren aus D1 ist somit auf den Gegenstand des vorliegenden Anspruchs 1 lesbar und als neuheitsschädlich zu betrachten.

3. Die abhängigen Ansprüche 2-15 und 24 enthalten keine Merkmale, die in Kombination mit den Merkmalen irgendeines Anspruchs, auf den sie sich beziehen, die Erfordernisse des PCT in bezug auf Neuheit erfüllen. Die Gründe dafür sind die folgenden:

Anspruch 2: vgl. Ansprüche 3-5 in D1;

Ansprüche 3-4: vgl. Anspruch 17 und S. 10, Z. 25-31 in D1;

Anspruch 5: vgl. S. 11, Z. 4-11;

Anspruch 6: vgl. S. 11, Z. 27-30 in D1;

Ansprüche 7 und 12: implizites Merkmal von D1 (vgl. S. 14, Z. 24-28 der vorliegenden Beschreibung);

Anspruch 8: vgl. S. 9, Z. 2-6 in D1;

Ansprüche 9-10: vgl. S. 4, Z. 18-29 sowie S. 12, Z. 20-22 in D1;

Anspruch 11: vgl. S. 8, Z. 27-32 in Verbindung mit S. 12, Z. 24-25 in D1;

Anspruch 13: vgl. S. 10, Z. 8-17 in D1;

Anspruch 14: vgl. S. 4, Z. 1-7 in D1;

Anspruch 15: vgl. Beispiel 1 in D1;

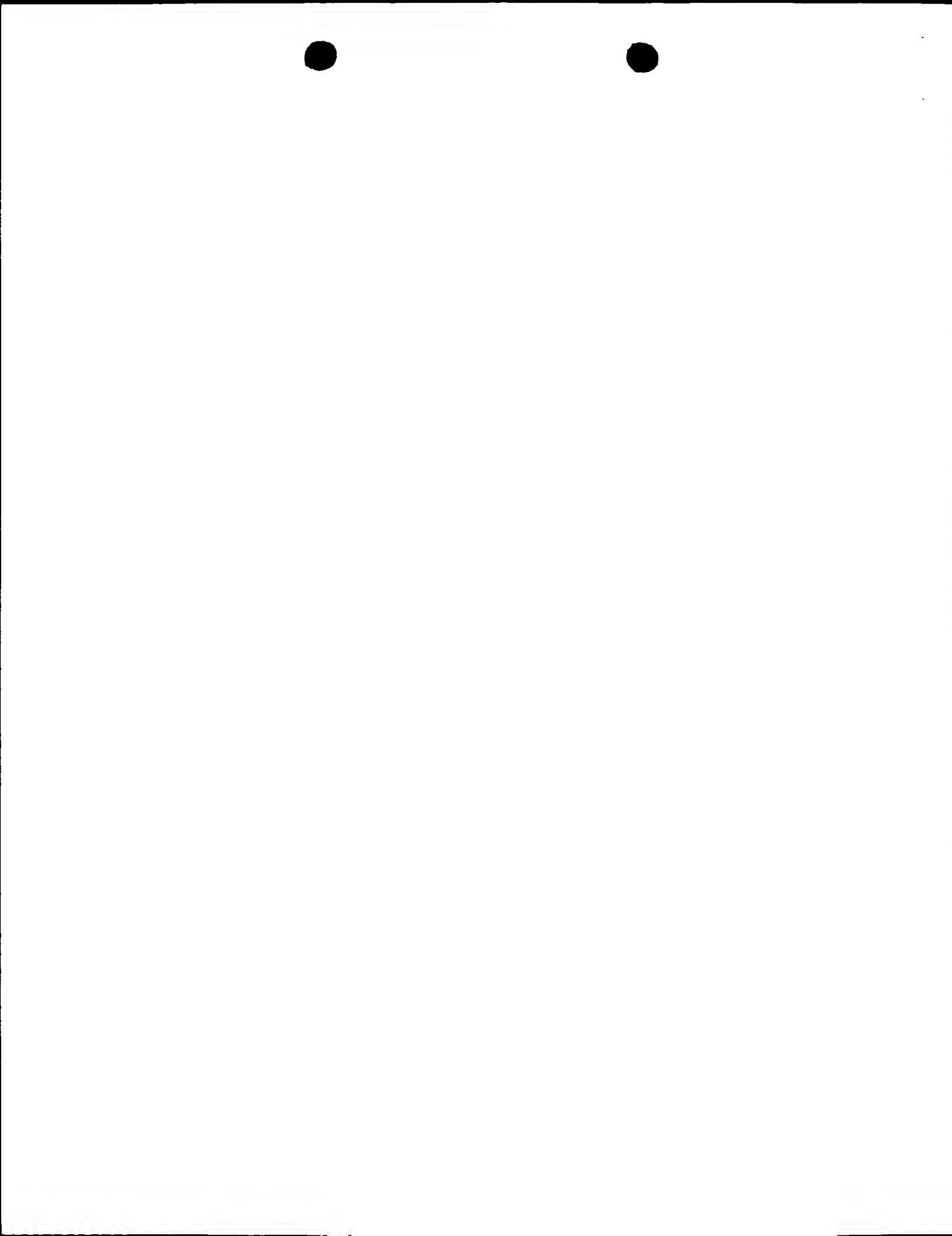
Anspruch 24: vgl. S. 12, Z. 1-4 in D1.

Zu Punkt VI

Bestimmte angeführte Unterlagen

Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
WO 00/15581 A1	23/03/2000	10/09/1999	14/09/1998



Zu Punkt VII

Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

1. Es wird darauf hingewiesen, daß eine "vollständige Einbeziehung eines Dokuments durch seine Benennung in die Anmeldung" (vgl. S. 4, Z. 1-2 der Beschreibung) in vielen Vertragsstaaten nicht möglich ist (vgl. z.B. EPÜ).

Zu Punkt VIII

Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Der vorliegende Satz von Patentansprüchen weist folgende Klarheitsmängel auf:

1. Der Begriff "Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO" in den Ansprüchen 1, 15, 18 und 24 sowie der Begriff "Zusammensetzung (Y/SE)₁Ba₂Cu₃O_x" in den Ansprüchen 20-21 ist wegen der verwendeten Schreibweise "(Y/SE)" mißverständlich. Es ist unklar, ob mit "(Y/SE)" gemeint ist, daß entweder Y oder ein SE-Element in der Zusammensetzung vorhanden ist oder daß Y und SE gleichzeitig in Form einer Mischung vorhanden sind. Im ersten Fall wäre die übliche Formulierung "SE-Ba-Cu-O mit SE = Y oder eine Seltene Erde" angebracht (vgl. S. 5, Z. 14-15 der Beschreibung). Im zweiten Fall ist die Schreibweise "(Y, SE)" üblich. Patentansprüche sollten aus sich selbst heraus klar verständlich sein.
2. Die Terminologie sollte in der gesamten Anmeldung einheitlich verwendet werden (Regel 10.2 PCT). Der Begriff "Formkörper" sollte daher nur für den supraleitenden Basiskörper vor der Beschichtung mit dem Auftragsmaterial und somit vor der Vergütung verwendet werden (vgl. Ansprüche 18-25).
3. In den Ansprüchen 5 und 6 ist unklar, was mit der Formulierung "der unbehandelte oder/und behandelte Formkörper" und mit dem Begriff "Schichtmaterial" im Gegensatz zu "Auftragsmaterial" gemeint ist. Außerdem ist in Anspruch 5 die Zuordnung der aufgeführten Zusammensetzungen zu dem Formkörpermaterial, dem Auftragsmaterial und dem Schichtmaterial unklar. Notwendige und bloß



**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT - BEIBLATT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP99/06680

optionale Bestandteile der einzelnen Materialien werden nicht voneinander unterschieden. Die häufige Verwendung des Ausdrucks "oder/und" erschwert zusätzlich das Verständnis des Anspruchs.



5 Patentanmeldung gilt durch ihre Benennung als vollständig in diese Anmeldung einbezogen.

Ferner sind aus Ikuta et al., Supercond. Sci. Techn. 11, 1998, 1345-1347, Formkörper auf Basis SmBaCuO bekannt, die einen hohen Anteil an Ag_2O enthalten und eine Remanenzinduktion von bis zu 1700 mT ergaben. Solch ein Sm-reiches
10 Supraleitermaterial kann jedoch nur recht schwierig und nicht an Luft hergestellt werden, da die supraleitende Phase Sm-123 unter solchen Bedingungen nicht stabil ist. Die Formkörperherstellung muß daher unter einer Schutzgasatmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck vorgenommen werden. Ferner wird in der Figur 2 dieser Publikation ein Vergleich zu YBaCuO-Formkörpern gezogen, deren
15 Remanenzinduktion noch nicht einmal halb so groß ist wie die der Formkörper auf Basis SmBaCuO.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem solche Supraleitermaterialien hoher Remanenzinduktion, hoher Levitationskraft oder/und hoher kritischer Transportstromdichte hergestellt werden können. Ferner ist es
20 vorteilhaft, wenn diese Formkörper möglichst einfach und zuverlässig gefertigt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, das dadurch gekennzeichnet ist,
25 daß auf mindestens einen Teil der Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermaterial schmilzt oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist und hierbei ggf. auf der Oberfläche des Formkörpers ausfließt, wobei der Formkörper mit dem aufgebrachten
30 Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden
35 Abkühlen modifiziert wird, indem das Auftragsmaterial ganz oder teilweise zumindest den Oberflächen-nahen Bereich des Formkörpers infiltriert, und bei dem derart behandelte Formkörper beim



5 Ausrichtung der c-Achsen der Körner oder des einen Korns aufweist im wesentlichen in Richtung der Zylinderachse/Plattenachse oder einer anderen Hauptrichtung des Formkörpers oder senkrecht zu ihr.

Der Formkörper kann dadurch gekennzeichnet sein, daß er im wesentlichen eine
10 Zusammensetzung von $(Y/SE)_1Ba_2Cu_3O_x$ mit x im Bereich von 6,5 bis 7 aufweist, wobei Y oder/und SE im Überschuß auftreten kann. Vorteilhafterweise weist er zu mehr als 60 Vol.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 70 oder zu mehr als 80 Vol.-%, eine Phase der Zusammensetzung $(Y/SE)_1Ba_2Cu_3O_x$ mit x im Bereich von 6,5 bis 7 auf. Wird der Anteil der 211-Phase jedoch zu gering, können sich die
15 supraleitenden Eigenschaften verschlechtern.

Der Formkörper kann eine kritische Transportstromdichte von mindestens 4×10^4 A/cm² im externen Feld von 1 T bei 77 K aufweisen, vorzugsweise von mindestens 6×10^4 A/cm², besonders bevorzugt von mindestens 8×10^4 A/cm² und insbesondere von mindestens $9,7 \times 10^4$ A/cm². Er kann auch eine Bruchzähigkeit ermittelt aus dem
20 Rißsystem um Härtindrücke von mindestens 1 MPa·√m aufweisen, vorzugsweise von mindestens 1,5 MPa √m. Ferner kann er eine Biegebruchfestigkeit von mindestens 300 MPa, vorzugsweise von mindestens 400 MPa aufweisen.

25 Mit dem erfindungsgemäß Verfahren gelang es, ohne Probleme eindomäne Formkörper mit z.B. 45 mm Durchmesser und 12 mm Höhe sowie z.B. 40 x 40 x 12 mm als quadratische Platten zu modifizieren (= zu vergüten).

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können beispielsweise für
30 Transformatoren, Stromunterbrecher, Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und als Magnete für unterschiedliche Zwecke verwendet werden.



5 Zeichnungen:

Die Figuren zeigen die Verteilung der magnetischen Remanenzinduktion zum Beispiel 1. Figuren 1 und 3 geben die Meßergebnisse des Vorläufermaterials und Figuren 2 und 4 die Meßergebnisse des erfindungsgemäß vergüteten Supraleitermaterials wieder.

10 Beispiele:

Im folgenden werden die Meßmethoden aufgeführt und wird die Erfindung in ausgewählten Ausführungsformen beispielhaft dargestellt:

15

Meßmethoden:

Messung der remanenten magnetischen Feldverteilung:

20 Zunächst wurde der aufzumagnetisierende supraleitende Formkörper bei Temperaturen oberhalb seiner Sprungtemperatur in das Feld eines konventionellen Elektromagneten eingebracht. Dabei drang das Magnetfeld voll in den in diesem Zustand nicht supraleitenden Formkörper ein. Dann wurde der supraleitende Formkörper unter seine Sprungtemperatur T_c , in der Regel auf etwa 77 K, abgekühlt
25 und anschließend das Feld des Elektromagneten vollständig heruntergefahren. Dabei blieb ein Teil des magnetischen Flusses, die Remanenzinduktion, im Supraleiter eingefroren. Die Messung der Verteilung dieser Remanenzinduktion erfolgte durch Abscannen der Formkörperoberfläche mittels einer HHP-VA Mikrohallsonde der Fa. Arepec. Die aktive Fläche der Sonde war bis zu einer
30 Temperatur von 4,2 K herab verwendbar. Die Messungen wurden üblicherweise nur bei 77 K ausgeführt. Um die Mikrohallsonde vor einem Kontakt mit der Formkörperoberfläche während der Messung zu schützen, wurde sie in einer PTFE-Halterung versenkt gehalten. Dadurch betrug der minimale Abstand der Sonde zur Formkörperoberfläche bei der Messung 0,3 mm. Mit diesem Abstand wurde der
35 Maximalwert der Remanenzinduktion ermittelt. Das Abscannen der Formkörperoberfläche für die Ermittlung der Verteilung der Remanenzinduktion wurde mit einem Abstand von 0,5 mm durchgeführt.



- 5 3. Haltezeit 25 h bei 50 °C
4. Abkühlen in 70 h auf 890 °C mit einer Abkühlrate von 1 K/h
5. Abkühlen in 25 h auf 20 °C.

Die nach der hierbei erfolgten Infiltration (= Vergütung) gemessene Verteilung der Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert $B_{z,\max}$ von 1026 mT (Figur 2).

10

Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 ein texturierter Formkörper mit Abmessungen 38x38x12 mm³ hergestellt. Anders als in Beispiel 1 wurde als Auftragsmaterial Er-123
15 verwendet. Die nach der Texturierung gemessene Verteilung der Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert der Remanenzinduktion $B_{z,\max}$ von 902 mT (Figur3).

Dann wurde der Formkörper mit dem Auftragsmaterial folgender
20 Temperaturbehandlung unterzogen:

1. Aufheizen in 12 h auf 900 °C
2. Aufheizen in 3 h auf 980 °C
3. Haltezeit 3 h bei 980 °C
4. Abkühlen in 2 h auf 970 °C
- 25 5. Haltezeit 10 h bei 970 °C
6. Abkühlen in 60 h auf 900 °C
7. Abkühlen in 30 h auf 25 °C.

Die nach der hierbei erfolgten Infiltration (= Vergütung) gemessene Verteilung der Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert $B_{z,\max}$ von 990 mT (Figur 4).

30



Patentansprüche

1. Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO,
5 **dadurch gekennzeichnet,**
 dass auf mindestens einen Teil mindestens einer Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermateriale schmilzt oder/und bei einer tieferen
10 Temperatur als jenes Material fließfähig ist, wobei der Formkörper mit dem aufgebrachten Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermateriale im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem
15 nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird, indem das Auftragsmaterial ganz oder teilweise zumindest den Oberflächen-nahen Bereich des Formkörpers infiltriert, und bei dem der derart behandelte Formkörper beim Abkühlen oder/und bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert wird, wobei die Modifizierung zur Erhöhung der Remanenzinduktion oder/und der kritischen Stromdichte des mit Sauerstoff
20 angereicherten Formkörpers beiträgt.

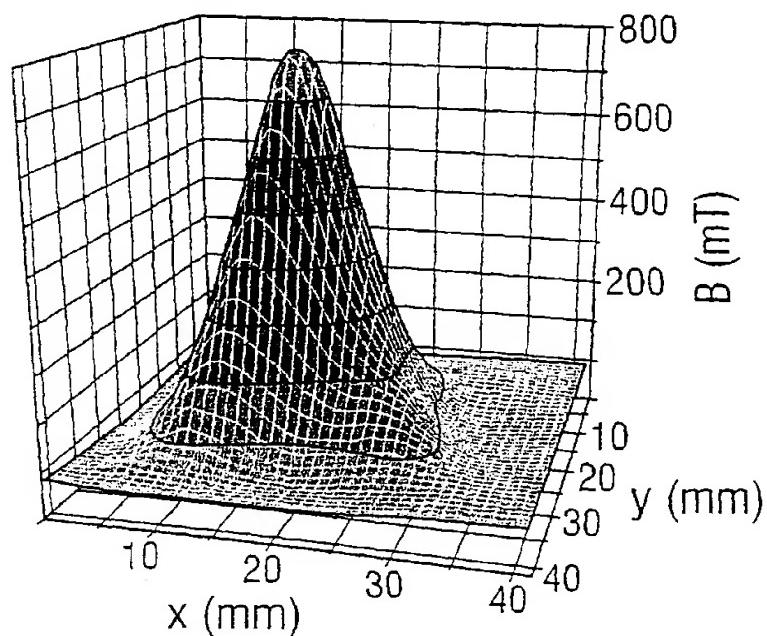
22. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21,
25 **dadurch gekennzeichnet,**
 dass er eine kritische Transportstromdichte von mindestens 4×10^4 A/cm² im externen Feld von 1 T bei 77 K aufweist, vorzugsweise von mindestens 6×10^4 A/cm², besonders bevorzugt von mindestens 8×10^4 A/cm².



Erhöhung der Remanenzinduktion durch Yb-Infiltration

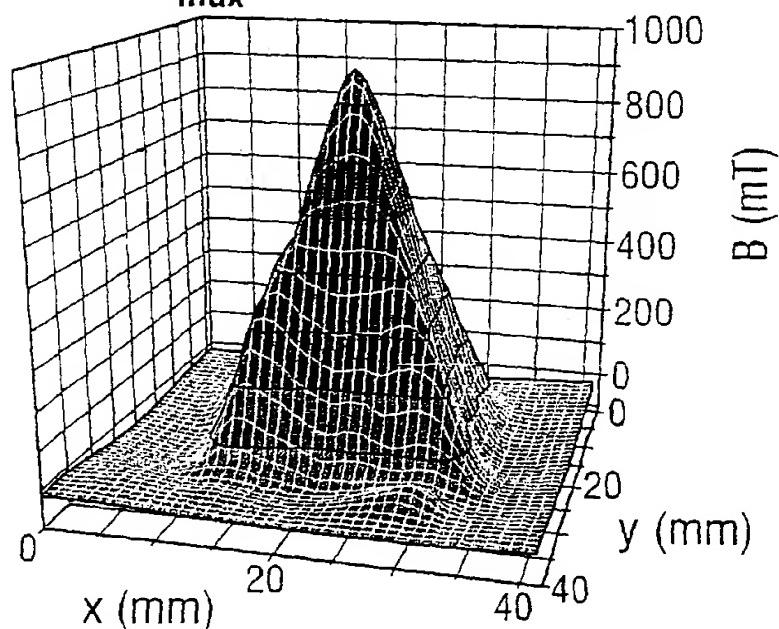
Vor der Infiltration
 $B_{\max} = 820 \text{ mT}$

Figur 1



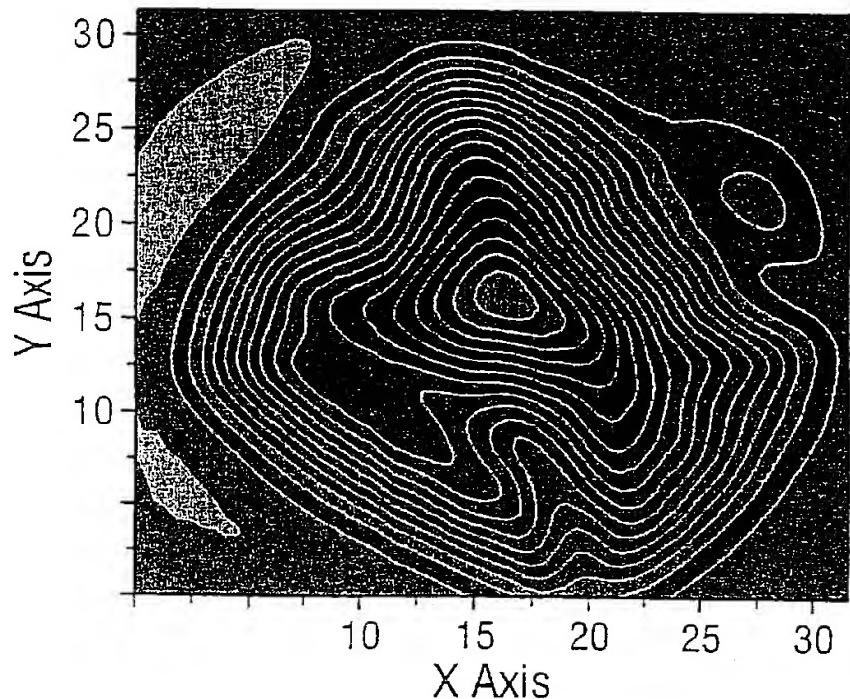
Nach der Infiltration
 $B_{\max} = 1026 \text{ mT}$

Figur 2





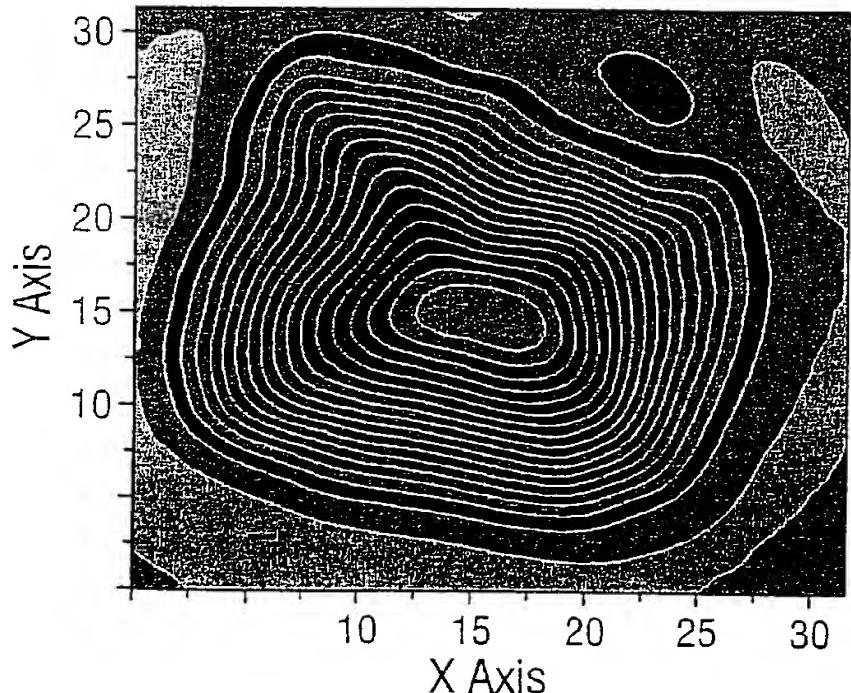
Vor der Infiltration
 $B_{\max} = 902 \text{ mT}$



Figur 3

755.0 - 800.0
710.0 - 755.0
665.0 - 710.0
620.0 - 665.0
575.0 - 620.0
530.0 - 575.0
485.0 - 530.0
440.0 - 485.0
395.0 - 440.0
350.0 - 395.0
305.0 - 350.0
260.0 - 305.0
215.0 - 260.0
170.0 - 215.0
125.0 - 170.0
80.00 - 125.0
35.00 - 80.00
-10.00 - 35.00
-55.00 -- -10.00
-100.0 -- -55.00

Nach der Infiltration
 $B_{\max} = 990 \text{ mT}$



Figur 4

850.0 - 900.0
800.0 - 850.0
750.0 - 800.0
700.0 - 750.0
650.0 - 700.0
600.0 - 650.0
550.0 - 600.0
500.0 - 550.0
450.0 - 500.0
400.0 - 450.0
350.0 - 400.0
300.0 - 350.0
250.0 - 300.0
200.0 - 250.0
150.0 - 200.0
100.0 - 150.0
50.00 - 100.0
0.00 - 50.00
-50.00 - 0.00
-100.0 -- -50.00



Verfahren zum Vergüten eines Supraleitermaterials mit hoher Remanenzinduktion, vergütetes Supraleitermaterial und dessen Verwendung

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Vergüten eines Supraleitermaterials, das vergütete, nur ein Korn oder wenige Körner bzw. eine oder mehrere magnetische Domänen enthaltende Supraleitermaterial auf der Basis von (Y/SE)BaCuO mit hohen Werkstoffeigenschaften, insbesondere mit hoher Remanenzinduktion, und die Verwendung des vergüteten Materials.

Bei der Weiterentwicklung von supraleitenden Materialien ist es das Ziel, möglichst hohe supraleitende und magnetische Eigenschaften zu erzeugen. Besondere Vorteile ergeben sich, wenn texturierte polykristalline oder nur ein oder wenige magnetische Domänen aufweisende supraleitende Materialien eingesetzt werden. Am besten sind die magnetischen Eigenschaften, wenn der Formkörper nur eine magnetische Domäne aufweist.

Ein wichtiges Einsatzgebiet von sogenannten massiven Formkörpern von Hochtemperatursupraleitern sind berührungs frei arbeitende, selbststabilisierende Magnetlager. Solche Lager enthalten Anordnungen von Permanentmagneten und hochtemperatursupraleitenden Formkörpern:

Wenn sich ein hochtemperatursupraleitender Formkörper oberhalb seiner Sprungtemperatur T_c im Feld eines Permanentmagneten befindet, wird er von einem magnetischen Fluß durchdrungen. Wird der Supraleiter dabei auf Temperaturen unterhalb der Sprungtemperatur abgekühlt, bleibt ein Teil des magnetischen Flusses im Supraleitermaterial eingefroren. Eine Verschiebung des hochtemperatursupraleitenden Formkörpers ist in diesem Zustand nur unter Kraftaufwendung möglich. Die Stabilität eines solchen Lagers ist umso größer, je mehr magnetischer Fluß im Supraleitermaterial eingefroren werden kann, das heißt, je höher der maximale Wert der Remanenzinduktion ist.

Verbesserte magnetische Eigenschaften wie z.B. höhere Werte der Remanenzinduktion und der Levitationskraft ermöglichen z.B. die Konstruktion von Magnetlagern mit größerem Spalt zwischen den supraleitenden Komponenten und den Permanent- bzw. Elektromagneten. Dadurch können z.B. im Falle von Motoren mit supraleitenden Komponenten größere Unwuchten bzw. Abweichungen vom idealen Lauf der Rotoren zugelassen werden. Im Falle der Lagerung der Schwungmasse in Schwungmassenspeichern auf solchen Lagern können durch eine Vergrößerung des Spaltes die Sicherheitsreserven vergrößert bzw. einfachere, technisch und ökonomisch weniger aufwendig zu konstruierende Lagergeometrien akzeptiert werden.

Es besteht ein Bedarf für Formkörper mit guten supraleitenden und magnetischen Eigenschaften sowie einer ausreichenden mechanischen Stabilität, die ggf. auch für einen vorgegebenen Wert der Remanenzinduktion möglichst nicht von zu großem Formkörpervolumen sein sollen und daher eine möglichst hohe Magnetisierungskraft aufweisen sollen, um leichter in entsprechende Anlagen eingepaßt zu werden. Vor allem besteht ein Bedarf, mit Formkörpern einerseits von wenigen Quadratzentimetern Fläche, andererseits mit deutlich größeren, evtl. segmentierten Formkörpern wie z.B. Ringen, starke Magnete für den Temperaturbereich bis zu 77 K hoch bereitzustellen, der Temperatur des flüssigen Stickstoffs.

Eine Möglichkeit, die Remanenzinduktion eines solchen Formkörpers zu erhöhen, kann in der Vergrößerung der magnetischen Domänen durch Prozessieren größerer eindomäniger Formkörper erfolgen. Das ist jedoch wegen der geringen Wachstumsraten der Phase $(Y,SE)_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (= Phase 123) mit sehr langen Prozeßzeiten verbunden. Zudem wird die Wachstumsfront in Formkörpern auf Basis $(Y/SE)BaCuO$ mit weitgehend homogener Ausgangszusammensetzung mit zunehmender Größe der Körper instabil.

Morita et al., Mater. Sci. Eng. B53, 1998, 159-163, begegnen dem durch die Verwendung von Formkörpern mit gezielt eingestellter, nicht homogener Ausgangszusammensetzung, bei denen ein stärkerer chemischer Gradient im

Formkörper erzeugt wird. Es wurden YBaCuO-Formkörper mit einem aufgesetzten Dy-haltigen großflächigen Formkörper hergestellt. Auf dem Dy-reichen Formkörper saß wiederum ein Sm-haltiger Keim auf. Hierbei wurden maximale Werte der Remanenzinduktion von 1080 mT bei 77 K und 0 T erreicht. Bei diesem Verfahren wird zunächst der Dy-reiche Formkörper texturiert. Dieser Formkörper dient anschließend als großflächiger Keim für die Texturierung des Y-reichen Formkörpers. Dies bedeutet, daß hier zwei vollständige Texturierungsverfahren mit allen dazu notwendigen Prozeßschritten durchgeführt werden müssen, was eine deutliche Erhöhung der Prozeßzeit bedingt.

Zudem ist aus der Herstellung der Formkörper auf Y-Basis bekannt, daß nur selten ein vollständiges Durchwachsen des zentralen Korns erreicht werden kann. In der Regel wird dieses zentrale Korn zu den Seiten und nach unten hin von einer nicht texturierten Schicht von etwa 1 bis 2 mm Dicke umgeben, in der die vor der Wachstumsfront hergeschobenen Partikel in der Restschmelze erstarrten. Es wird davon ausgegangen, daß dies auch beim Wachstum von Dy-reichen Formkörpern nach der von Morita et al. beschriebenen Methode der Fall war. In solchen Fällen ist kein Texturübertrag vom Dy-reichen Formkörper auf den Y-reichen Formkörper möglich. Der Y-reiche Formkörper würde dann polykristallin aufwachsen und entsprechend schlechte supraleitende Eigenschaften aufweisen. Es ergäbe sich dann bei diesem Verfahren eine sehr hohe Ausschußquote.

Die Herstellung von geeigneten Vorläufermaterialien für das Prozessieren sowie das Prozessieren der kombinierten Formkörper sind sehr aufwendig und bringen eine zusätzliche Verlängerung der Prozessierzeiten mit sich. Außerdem ist es für einige Anwendungen notwendig, die Größe der supraleitenden Formkörper möglichst gering zu halten, insbesondere, wenn sie in bestehende Anlagenkonstruktionen einzupassen sind.

Eine Vergrößerung der magnetischen Domänen ohne Vergrößerung der Formkörper kann in mit Rissen oder/und anderen Fehlstellen versehenen Formkörpern auch durch das Ausheilen solcher Fehlstellen nach dem in der Deutschen Patentanmeldung 198 41 925.2 beschriebenen Verfahren erreicht werden. Diese

Patentanmeldung gilt durch ihre Benennung als vollständig in diese Anmeldung einbezogen.

Ferner sind aus Ikuta et al., Supercond. Sci. Techn. 11, 1998, 1345-1347, Formkörper auf Basis SmBaCuO bekannt, die einen hohen Anteil an Ag_2O enthalten und eine Remanenzinduktion von bis zu 1700 mT ergaben. Solch ein Sm-reiches Supraleitermaterial kann jedoch nur recht schwierig und nicht an Luft hergestellt werden, da die supraleitende Phase Sm-123 unter solchen Bedingungen nicht stabil ist. Die Formkörperherstellung muß daher unter einer Schutzgasatmosphäre mit geringem Sauerstoffpartialdruck vorgenommen werden. Ferner wird in der Figur 2 dieser Publikation ein Vergleich zu YBaCuO-Formkörpern gezogen, deren Remanenzinduktion noch nicht einmal halb so groß ist wie die der Formkörper auf Basis SmBaCuO.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren vorzuschlagen, mit dem solche Supraleitermaterialien hoher Remanenzinduktion, hoher Levitationskraft oder/und hoher kritischer Transportstromdichte hergestellt werden können. Ferner ist es vorteilhaft, wenn diese Formkörper möglichst einfach und zuverlässig gefertigt werden können.

Die Aufgabe wird gelöst mit einem Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, das dadurch gekennzeichnet ist, daß auf mindestens einen Teil der Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermaterial schmilzt oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist und hierbei ggf. auf der Oberfläche des Formkörpers ausfließt, wobei der Formkörper mit dem aufgebrachten Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird und bei dem der derart behandelte Formkörper beim

Abkühlen oder/und bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert wird, wobei die Modifizierung zur Erhöhung der Remanenzinduktion oder/und der kritischen Stromdichte des mit Sauerstoff angereicherten Formkörpers beiträgt.

5

Das Supraleitermaterial enthält mindestens eine supraleitende oder supraleitfähige Phase, wobei die supraleitfähige Phase bei entsprechender Anreicherung mit Sauerstoff zu einer supraleitenden Phase wird. Es enthält vorzugsweise mindestens ein Seltenerdelement (einschließlich Lanthan und Yttrium) sowie mindestens 10 Barium, Kupfer und Sauerstoff und gegebenenfalls auch Elemente aus der Gruppe von Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Sc, Zr, Hf, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Ag, Cu, Au, Hg, Ag, Tl, Pb, Bi und S. Die dreiwertigen Elemente dienen dabei bevorzugt als Ersatz von Yttrium und die zweiwertigen bevorzugt zur Modulation der Elektronenstruktur bzw. zum teilweisen Ersatz von Barium. Seltenerdelemente SE im Sinne dieser Anmeldung 15 schließen auch Lanthan und Yttrium mit ein. Unter den Seltenerdelementen sind Y, La, Ce, Nd, Sm, Pr, Eu, Gd, Yb, Dy, Er bevorzugt, wobei Ce, Pr und Sm nur als Anteil an Mischkristallen neben anderen Seltenerdelementen bevorzugt sind. Cer kann dabei zur Verfeinerung der Partikel der 211-Phase und ähnlicher Pinning-Zentren dienen. Besonders bevorzugt sind Y, Yb, Dy, Er und Nd.

20

Bevorzugt ist ein Material des Formkörpers oder/und ein Auftragsmaterial ausgewählt aus der Gruppe von Materialien auf Basis von Y-Ea-Cu-O, (Y,SE)-Ea-Cu-O, SE-Ea-Cu-O, wobei Anteile dieser chemischen Elemente durch andere, nicht genannte substituiert sein können und wobei Ea für mindestens ein Erdalkalielelement 25 steht.

25

Als hochtemperatursupraleitende Materialien eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren solche, bei denen das zu modifizierende bzw. das modifizierte Supraleitermaterial des Formkörpers oder/und das Auftragsmaterial Phasen enthält, 30 die ausgewählt sind aus der Gruppe von Phasen mit einer annähernden Zusammensetzung von $Y_1Ba_2Cu_3O_v$, $Y_2Ba_1Cu_1O_w$, $Yb_1Ba_2Cu_3O_v$, $Yb_2Ba_1Cu_1O_w$, $Sm_1Ba_2Cu_3O_v$, $Sm_2Ba_1Cu_1O_w$, $Nd_1Ba_2Cu_3O_v$, $Nd_4Ba_2Cu_2O_w$, $Dy_1Ba_2Cu_3O_v$,

Dy₂Ba₁Cu₁O_w..., Er₁Ba₂Cu₃O_v..., Er₂Ba₁Cu₁O_w..., Eu₁Ba₂Cu₃O_v..., Eu₂Ba₁Cu₁O_w..., Gd₁Ba₂Cu₃O_v..., Gd₂Ba₁Cu₁O_w..., Y₂O₃, CeO₂, Pt, PtO₂, Ag und AgO₂, wobei Y, Yb, Sm oder/und Nd teilweise auch durch andere Lanthaniden einschließlich Y substituiert sein können und wobei Ag, AgO₂ oder/und auch andere verwandte chemische Elemente auftreten können.

5

Es ist bekannt, daß alle diese supraleitenden Phasen oft eine Zusammensetzung aufweisen, die von der Stöchiometrie der jeweiligen allgemeinen Formel signifikant abweicht. Die Zusammensetzung dieser Phasen und die Substitution durch andere chemische Elemente ist dem Fachmann grundsätzlich bekannt.

10

Der unbehandelte oder/und der behandelte Formkörper des Supraleitermaterials, das Auftragsmaterial oder/und das Schichtmaterial können zusätzlich Calcium oder/und andere Kationen aufweisen, die die Bandstruktur der Elektronen verändern und zu höheren kritischen Transportstromdichten beitragen. Der Formkörper des Supraleitermaterials oder/und das Auftragsmaterial können auch mindestens einen Gradienten bezüglich der chemischen Zusammensetzung, des Gefüges oder/und der peritektischen, Fließ- oder Schmelztemperatur aufweisen.

15

20

Körner (= sogenannte kristallographische „Domänen“) im Sinne dieser Anmeldung werden durch mindestens eine Korngrenze voneinander getrennt oder/und weisen unterschiedliche kristallographische Orientierungen auf.

25

Magnetische Domänen im Sinne dieser Anmeldung werden durch mindestens eine Domänengrenze voneinander getrennt, wobei die Domänen auch gleichartig orientiert sein können und sogar einem einzigen Korn angehören können, wobei die Domänengrenze ggf. nur durch einen Fehler wie einen Riß (= Domänengrenze) zwischen zwei verschiedenen magnetischen Bereichen gebildet wird. Die magnetischen Domänen entsprechen dabei nicht notwendigerweise wie bei Permanentmagneten üblich Bereichen ausgerichteter magnetischer Momente, sondern werden je nach den Bedingungen des zum Aufmagnetisieren angewandten

30

Feldes orientiert. Die magnetischen Domänen werden in dieser Anmeldung im weiteren nur als „Domänen“ bezeichnet.

Ziel der Weiterentwicklung und Optimierung derartiger Formkörper ist es, möglichst hohe Werte der Remanenzinduktion und der kritischen Transportstromdichte zu erzeugen, was beim gleichen technischen Einsatz die Verwendung von kleineren erfindungsgemäß modifizierten Formkörpern ermöglicht. Falls der Formkörper nach der Texturierung eine inhomogene Verteilung supraleitender Eigenschaften, insbesondere zu den Randbereichen hin, aufweist, so ist der Formkörper insbesondere im Randbereich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren stärker oder in besonderer Weise zu modifizieren, um eine Homogenisierung der Verteilung der supraleitenden Eigenschaften zu erreichen.

Formkörper als Vorläufermaterial für das erfindungsgemäße Verfahren, die nur mit einem Korn oder mit wenigen Körnern bzw. mit nur einer magnetischen Domäne oder mit wenigen magnetischen Domänen versehen sind, werden vorzugsweise in einem modifizierten Schmelztexturwachstumsverfahren wie z.B. dem Melt-textured-growth-Verfahren, in einem Top-seeded-melt-growth-Verfahren mit einem oben aufsitzenden Keim, in einem Zonenschmelzverfahren wie dem Vertical-gradient-freeze-Verfahren oder in einem Einkristallzüchtungsverfahren wie z.B. dem modifizierten Bridgeman-Verfahren hergestellt. Formkörper, die in einem dieser Verfahren hergestellt wurden, weisen manchmal nur ein bis sechs magnetische Domänen auf. Wenn derartige Proben Risse oder/und verunreinigte oder strukturell gestörte Bereiche aufweisen, können diese Defekte verfüllt oder/und ausgeheilt werden, und auch die aufgespaltenen magnetischen Domänen können ausgeheilt werden.

Diese Verfahren, die der Herstellung eines Vorläufermaterials auf Basis von (Y/SE)BaCuO für das erfindungsgemäße Verfahren dienen, haben üblicherweise folgendes vereinfacht gemein:

Zunächst werden die z.B. vorgesinterten Formkörper auf Basis von (Y/SE)BaCuO auf eine Temperatur aufgeheizt, die oberhalb der peritektischen Temperatur oder

Schmelztemperatur des entsprechenden Vorläufermaterials liegt. Diese Temperatur wird so lange gehalten, bis das gesamte Vorläufermaterial in den teilweise schmelzflüssigen Zustand übergegangen ist, in dem z.B. die $Y_2Ba_1C_1uO_5$ -Phase mit einer Ba- und Cu-reichen Schmelze im Gleichgewicht steht. Der darauf folgende 5 Verfahrensabschnitt kann der eigentliche Texturierungsschritt sein. Er bestimmt das Wachstum der Körner und damit die Gefügestruktur des resultierenden Formkörpers. Hier kommen die Unterschiede der einzelnen Verfahren zum Ausdruck. Abschließend erfolgt die wieder allen Verfahren gemeinsame Abkühlung, bei der die Temperatur wieder auf Raumtemperatur zurückgeführt wird. Bei diesem 10 Abkühlen kann eine Anreicherung mit Sauerstoff erfolgen, vor allem bei einem langsamen Abkühlen im Temperaturbereich von etwa 500 bis 350 °C bzw. bei einer Haltezeit in diesem Temperaturbereich unter Verwendung eines fließenden Sauerstoff-reichen Gasstromes. Andernfalls muß der Formkörper nach der Texturierung in mindestens einer weiteren Wärmebehandlung mit Sauerstoff 15 angereichert werden. Die Gefügestruktur der so hergestellten Formkörper wird je nach Verfahren aus einem oder mehreren Körnern gebildet. Diese Körner setzen sich ihrerseits aus Platten zusammen, die durch Kleinwinkelkorngrenzen von weniger als 1 ° voneinander getrennt sind. Je nach dem Herstellungsverfahren und der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials sind kugel- oder nadelförmige 20 Partikel der Phase 211 mit Durchmessern von etwa 100 nm bis zu 100 µm im ganzen Formkörper verteilt. Im folgenden werden die charakteristischen Verfahrensschritte und -merkmale der wichtigsten Texturierungsverfahren dargestellt:

25 1.) Melt-textured-growth-Verfahren (MTG):

Dieses Verfahren ist ein nicht gerichtetes Texturierungsverfahren ohne räumlichen Temperaturgradienten. Die Texturierung erfolgt vor allem durch langsames Abkühlen des Formkörpers aus dem teilweise schmelzflüssigen Zustand heraus auf 30 Temperaturen unterhalb der peritektischen bzw. Schmelztemperatur. In diesem Abkühlschritt bilden sich Körner z.B. der Phase $(Y,SE)_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ aus, deren Größe und Anzahl je Volumeneinheit (= Anzahldichte) von der gewählten Abkühlrate stark

abhängt. Die kristallographische Orientierung dieser Körner ist weitgehend regellos verteilt, wobei viele Großwinkelkorngrenzen im Formkörper vorhanden sein können.

2.) Vertical-gradient-freeze-Verfahren (VGF):

5

Dieses Verfahren ist ein gerichtetes Schmelztexturierungsverfahren. Ein aus z.B. acht einzeln regelbaren Zonen aufgebauter stationärer Ofen wird so angesteuert, daß ein Temperaturprofil durch die ebenfalls stationär gehaltene Probe geführt wird. Der vertikale Temperaturgradient kann dabei z.B. 25 K/cm betragen. Im Bereich der 10 peritektischen Temperatur bzw. Schmelztemperatur wird oft mit etwa 1 K/h abgekühlt. Die dabei entstehenden schmelztexturierten Formkörper enthalten im zuerst aufgeschmolzenen Bereich bedingt durch die regellose Keimbildung mehrere Körner. Dabei setzen sich in dem auf die Keimbildung folgenden Kornwachstum solche Körner durch, deren c-Achsen im wesentlichen parallel zu dem bei der 15 Herstellung vorherrschenden Temperaturgradienten ausgerichtet sind. Der Orientierungsunterschied zwischen solchen bevorzugt wachsenden Körnern kann dabei bis zu etwa 15 ° betragen.

3.) Modifiziertes Bridgeman-Verfahren:

20

Bei diesem Verfahren kann die Probe bevorzugt vertikal in Beziehung zu einem stationären, oft aus drei Zonen bestehenden Ofen bewegt werden. Dabei kann die Probe entweder durch eine geeignete Unterlagenkonstruktion wie z.B. durch einen Tiegel gestützt oder an einer Zugvorrichtung aufgehängt werden. Die Temperatur 25 der oberen Zone beträgt oft typischerweise etwa 850 °C, die der mittleren etwa 1150 °C und die der unteren Zone etwa 750 °C. Im Bereich der peritektischen Temperatur wird so ein Gradient von beispielsweise etwa 20 K/cm erzeugt, durch den die Probe mit einer Geschwindigkeit von z.B. 1 mm/h hindurchgeführt werden kann. Dies entspricht dann einer Abkühlrate von etwa 2 K/h.

30

Die zylindrischen Proben sind oft etwa 12 cm lang und haben oft einen Durchmesser von etwa 6 mm. Unterhalb einer ca. 2 bis 3 cm langen Keimbildungszone, in der

unterschiedlich orientierte Körner im Wachstum konkurrieren, sind die Proben üblicherweise eindomäning und weisen dann zwangsläufig nur ein Korn auf. Die c-Achse ist in diesem eindomänigen Bereich oft um etwa 45 ° gegen die Probenachse geneigt.

5

4.) Top-seeded-melt-growth-Verfahren (TSMG):

Dieses Verfahren ermöglicht die Herstellung von kristallographisch eindomänigen Formkörpern mit einer kristallographischen Orientierung, die durch die Orientierung des auf die Oberfläche des Vorläufermaterials aufzubringenden geeigneten Impfkristalls (Keim) vorgegeben werden kann. Der Impfkristall muß dabei aus einem Material bestehen, das auch bei Temperaturen oberhalb der peritektischen oder Schmelztemperatur des zu texturierenden Materials noch in kristalliner Form vorliegt. Für die Beherrschung der Orientierung müssen die Gitterparameter des Keimmaterials näherungsweise denen des zu texturierenden Materials entsprechen. Das Aufbringen des Keimes kann dabei vor dem eigentlichen Texturierungsschritt durch Einpressen, Versintern oder einfach durch Auflegen sowie während des Texturierungsverfahrens durch Auflegen auf die bereits erhitzte Probe erfolgen.

20 Das so mit einem Keim versehene Vorläufermaterial wird in einen teilweise schmelzflüssigen Zustand überführt und rasch auf eine Temperatur unterhalb der peritektischen oder Schmelztemperatur des zu texturierenden Materials abgekühlt, bei der im direkten Kontakt zum Impfkristall eine Keimbildung und ein Wachstum insbesondere der Körner der Phase $(Y,SE)_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ einsetzt, die Unterkühlung in anderen Bereichen des Formkörpers für die Keimbildung und das Kornwachstum noch nicht ausreicht. Bei dieser Temperatur wird oft eine Haltezeit im Temperaturprofil gewählt, um das Wachstum des zentralen Korns zu stabilisieren. Die darauffolgende Temperaturlösung muß vor allem darauf abzielen, die entstehende Kristallisationswärme abzuführen und das stabile Wachstum des zentralen Korns zu erhalten und das Wachstum weiterer Körner zu unterdrücken. Das kann durch eine ausreichend langsame Abkühlung und/oder das Einfügen weiterer Haltezeiten erreicht werden.

Die so hergestellten Proben bestehen aus einem einzigen Korn mit einer Orientierung, die der durch den Impfkristall vorgegebenen im wesentlichen entspricht. In der Regel wird dabei eine Ausrichtung der c-Achse senkrecht zu einer der Flächen der Geometrie des Formkörpers bevorzugt. Die Substruktur dieser
5 Körner wird wie bei den anderen Verfahren zur Ausbildung eines Vorläufermaterials im wesentlichen aus plattenförmigen Körnern gebildet, die durch Kleinwinkelkorngrenzen von weniger als 1 ° voneinander getrennt sind.

Erfindungsgemäßes Vergütungsverfahren:

- 10 Mit dem nachstehend beschriebenen Vergütungsverfahren lassen sich die Supraleitereigenschaften wie Remanzinduktion, Levitationskraft und/oder Höhe der kritischen Stromdichte der vorstehend erhaltenen Formkörper als Vorläufermaterial für das erfindungsgemäße Vergütungsverfahren durch Modifikation der Oberfläche des Formkörpers verbessern.
15 Hierzu wird auf den Formkörper ein Auftragsmaterial aufgebracht, das während des Brandes mindestens teilweise ausläuft und ggf. sogar auf der Fläche des Formkörpers spreitet.

- 20 Für die Auswahl des Materials eines Keimes, eines Supraleitermaterials, eines Auftragsmaterials, das beim Brand in das Schichtmaterial übergehen bzw. mit diesem chemisch identisch sein kann, und eines Schichtmaterials ergibt sich folgende Temperaturabfolge, wobei mit T die jeweilige peritektische oder Schmelztemperatur gemeint ist und wobei die Verwendung eines Keimes nur zur Herstellung eines geeigneten Vorläufermaterials für das erfindungsgemäße
25 Vergütungsverfahren dient:

$$T_{\text{Keimmaterial}} > T_{\text{Supraleitermaterial}} > T_{\text{Schichtmaterial}}$$

30

Für die Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $(Y,SE)_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ gelten näherungsweise folgende peritektische bzw. Schmelztemperaturen (Tabelle 1):

(Y/SE)	T _p (° C)
La	1090
Nd	1090
Sm	1060
Eu	1050
Gd	1030
Dy	1010
Y	1000
Ho	990
Er	980
Tm	960
Yb	900
Lu	880

Die Tabelle 1 gibt grundsätzlich Anhaltslinien zur Auswahl der geeigneten Paarungen von Elementen. Gemische verschiedener Elemente, der Einsatz von Druck bzw. Unterdruck, Gehalte an Substanzen, die den Schmelzpunkt oder die peritektische Temperatur absenken, und insbesondere der Sauerstoffpartialdruck können jedoch eine deutliche Temperaturwertänderung und ggf. auch eine Änderung der in der Tabelle 1 aufgeführten Reihenfolge bedingen.

Es ergeben sich folgende Paarungen als bevorzugte Paarungen der für Y/SE beteiligten Elemente für die Temperaturabfolge und für die Auswahl der Materialien, die vor allem Phasen der allgemeinen Zusammensetzung $(Y,SE)_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ enthalten (Tabelle 2):

Keim	Supraleitermaterial	Schichtmaterial
Nd >	Sm > Dy	
Nd >	Dy > Y	
Nd >	Y > Yb	
Nd >	Sm > Yb	

Sm	>	Y	>	Yb	
Sm	>	Gd	>	Y	
Eu	>	Dy	>	Er	
Eu	>	Y	>	Yb	
• 5	Gd	>	Y	>	Yb
	Dy	>	Er	>	Yb

In der Tabelle bleibt unberücksichtigt, daß das Supraleitermaterial vor der Behandlung mit einem Keim eine etwas andere Zusammensetzung und andere 10 Eigenschaften aufweisen kann als nach der Bekeimung. Auch hierbei ist nur die Modifizierung des Supraleitermaterials mit dem Schichtmaterial erfindungsgemäß.

Das Auftragsmaterial wird vorzugsweise in einer Schichtdicke im Bereich von 1 µm und 5 mm aufgebracht, besonders bevorzugt im Bereich von 10 µm bis 3 mm, ganz 15 besonders bevorzugt im Bereich von 50 µm und 2 mm.

Als Auftragsmaterial, das für die Beschichtung zumindest eines Teils der Oberfläche des zu modifizierenden Formkörpers vorgesehen ist, kann ein Pulver, ein Formkörper oder/und eine Beschichtung aufgebracht werden; als Formkörper vorzugsweise ein gepreßter, kalzinerter, gesinterter oder erschmolzener, ggf. texturierter oder schmelztexturierter Formkörper und als Beschichtung vorzugsweise eine physikalisch oder/und chemisch abgeschiedene, im wesentlichen durch Fällen, Zersetzungreaktion, Sprühen bzw. Sprühpyrolyse hergestellte Beschichtung wie z.B. Laserablation, Gasphasenabscheidung, Sputtern, Aufdampfen, Zerstäuben, 20 CVD, PVD, Sol-Gel-Verfahren. Hierbei können Oxide, Hydroxide, Carbonate, Nitrate und ähnliche Precursormaterialien wie Citrate und Oxalate verwendet werden, aber auch Materialien zur Schmelzpunktsabsenkung wie Halogenide, insbesondere Fluoride. Insbesondere bei im Vergleich zum Supraleitermaterial im wesentlichen arteigenen Material ist es erforderlich, daß das Auftragsmaterial einen geringeren 25 Schmelzpunkt oder peritektischen Punkt aufweist als das zu modifizierende Supraleitermaterial, weshalb sich ein Zusatz empfiehlt, mit dem der Schmelzpunkt erniedrigt bzw. die peritektische Temperatur abgesenkt werden kann.

Ein pulverförmiges Auftragsmaterial, zu dem auch ein einphasiges oder mehrphasiges Pulver, eine Pulvermischung oder/und ein Granulat gezählt wird, kann u.a. aufgestreut oder aufgestrichen werden; ein Formkörper des Auftragsmaterials kann auf die entsprechende Oberfläche des Formkörpers des Supraleitermaterials 5 aufgesetzt bzw. geklebt werden; z.B. aus der Gasphase heraus oder mit einem Aerosol kann die Beschichtung des zu modifizierenden Formkörpers vorgenommen werden.

Der beschichtete Formkörper des Supraleitermaterials kann so lange bei einer 10 Temperatur gehalten werden, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird, so daß ein Teil des

15 Auftragsmaterials in das zu modifizierende Supraleitermaterial eindiffundieren bzw. eindringen kann. Hierbei können auch Oberflächendefekte z.B. Poren, Risse und Mikrorisse, die ggf. in dem zu modifizierenden Oberflächenbereich vorhanden sind, geschlossen werden und kann eine feste Verzahnung durch chemische oder physikochemische Reaktionen an den Grenzflächen auftreten. Ferner können

20 bestimmte Elemente auch tiefer in das zu modifizierende Supraleitermaterial eindiffundieren. Das Auftragsmaterial kann u.U. weitestgehend eindiffundieren, eindringen und ggf. untergeordnet verdampfen, so daß bei dünneren Beschichtungen evtl. nur eine sehr dünne Restschicht oder gar keine restliche Schicht mehr auf dem modifizierten Formkörper nach dem Brand übrigbleibt. Bei der

25 Modifizierung des Supraleitermaterials kann einerseits im Formkörper des Supraleitermaterials oder/und andererseits im aus dem Auftragsmaterial erzeugten Schichtmaterial ein Gradient erzeugt werden, z.B. als Gradient eines bestimmten Elementes, der auch die Eigenschaften des Materials graduell beeinflussen kann.

30 Aufgrund der Modifizierung und Kristallisation bildet sich oft auf der modifizierten Fläche des Formkörpers im Brand eine Pyramide mit sehr flachen Flanken aus. Der restliche Keim, das Schichtmaterial, die in Form einer sehr flach ausgebildeten

Pyramide gewachsenen Kristallflächen oder/und die Unebenheit des erzeugten Formkörpers werden danach vorzugsweise mechanisch entfernt, z.B. durch Sägen, Schleifen, Läppen oder/und Polieren, und ggf. nachträglich einer Wärmebehandlung unterzogen, die der Sauerstoffanreicherung oder/und dem Ausheilen des Materials dienen kann.

5

Der zu modifizierende Formkörper weist vorzugsweise eine relative Dichte von mindestens 80 % auf, besonders bevorzugt von mindestens 95 %, jedoch können in Ausnahmefällen auch weniger dichte Formkörper Vorteile bieten, wenn sie erfindungsgemäß behandelt werden.

10

Der Formkörper des Supraleitermaterials kann während der Brände und Wärmebehandlungen so gesetzt werden, daß er außer zum Auftragsmaterial nur in direktem Kontakt mit einem Material auf Basis (Y/SE)BaCuO steht, vorzugsweise mit einem Material von Phasen auf Basis Y_2BaCuO_5 . Dies hilft, Kontaktreaktionen und ein partielles Zerfließen des supraleitenden Formkörpers beim Brand bzw. das Auftreten mechanischer Spannungen zu vermeiden. Feuerleichtsteine sowie Brennhilfsmittel auf Basis MgO oder Al_2O_3 sind daher weniger geeignet.

15

20

Die Abkühlung nach bzw. beim Modifizieren des Supraleitermaterials sowie nach einer nachträglichen Wärmebehandlung erfolgt möglichst langsam, um die Ausbildung von Rissen, Mikrorissen und Abplatzungen zu vermeiden, vorzugsweise langsamer als 30 K.

25

Der Formkörper kann während des Abkühlens oder/und während einer erneuten Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert werden, um die supraleitenden Eigenschaften zu erzeugen oder/und zu verbessern. Die Modifizierung des Supraleitermaterials kann zur Ausbildung von Defekten im Kristallgitter des Formkörpers führen, die zur Steigerung der magnetischen Eigenschaften beitragen.

30

Hierbei kann es sich um Punktdefekte, insbesondere Fehlstellen aufgrund des Einbaus zu großer oder zu kleiner Kationen in das üblicherweise tetragonale

Perowskit-Kristallgitter, Leerstellen, Korngrenzen handeln, es kann aber auch zur Veränderung der Porenstruktur kommen.

In einer bevorzugten Ausgestaltung, vor allem, wenn ein Formkörper nur ein Korn oder nur wenige Körner oder/und sogar nur eine magnetische Domäne oder nur wenige magnetische Domänen aufweist, kann ein ggf. vorhandener Riß, eine Korngrenze oder/und ein verunreinigter oder strukturell gestörter Bereich entfernt werden, insbesondere durch Sägen, wobei der entfernte Bereich danach im weiteren erfindungsgemäßen Verfahren analog einem zu modifizierenden Bereich behandelt wird. Hierdurch ist es u.a. möglich, fehlerhafte Formkörper gänzlich auszuheilen und zu modifizieren oder besonders große Formkörper mit besseren Eigenschaften als derzeit technisch möglich herzustellen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann dabei in vorteilhafter Weise so ausgeführt werden, daß das fließfähige Auftragsmaterial bei hoher Temperatur zumindest teilweise in einen Riß oder/und in einen z.B. durch Sägeschnitt entfernten Bereich des Formkörpers eindringt, die in dem zu modifizierenden Oberflächenbereich vorhanden sind.

Vorzugsweise weist der Formkörper des Supraleitermaterials vor der Modifizierung und Wärmebehandlung nur ein bis hundert Körner oder/und ein bis hundert Domänen auf, um bei der Modifizierung und ggf. bei den nachfolgenden Wärmebehandlungen die Zahl der Körner bzw. Domänen möglichst auf ein bis acht zu verringern. Je großvolumiger jedoch die Formkörper sind, desto mehr Körner bzw. Domänen können sie enthalten. Es kann sogar von einem texturierten polykristallinen Formkörper mit einer sehr hohen Anzahl an Körnern ausgegangen werden.

Vorzugsweise weist der Formkörper des Supraleitermaterials nach der Modifizierung und ggf. nach der Wärmebehandlung nur ein bis hundert Körner oder/und ein bis hundert Domänen auf, insbesondere bis 50, besonders bevorzugt nur ein bis 20, ganz besonders bevorzugt nur ein bis acht Körner bzw. Domänen oder sogar nur ein Korn und bis zu vier Domänen.

Grundsätzlich sind alle Geometrien von Formkörpern für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren bzw. nach der Modifizierung in diesen Formen für den technischen Einsatz geeignet. Bevorzugt und derzeit gebräuchlich sind solche, die im wesentlichen in Form von Platten, Scheiben, Quadern, Vollzylindern, 5 Hohlzylindern, Ringen, Rohren, Stäben, Bändem, Drähten oder Spulen vorliegen, wobei Winkelabweichungen, Kantenbrüche, Kantenabrundungen, zusätzliche Ausnehmungen wie z.B. Bohrungen und Nuten sowie zusätzliche vorstehende Partien wie Stege, Nasen und ähnliche geometrische Abwandlungen auftreten können. Platten können einen quadratischen oder rhombischen Grundriß aufzeigen.

10

Ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials kann mehrere in Abstand zueinander stehende Keime aufweisen, deren Kristallorientierungen der c-Achsen vorteilhafterweise entweder im wesentlichen parallel zu einer der Hauptrichtungen der Geometrie des Formkörpers, z.B. im wesentlichen parallel zu der Zylinderachse eines Zylinders, oder im wesentlichen senkrecht dazu stehen. Das hat den Vorteil, daß die Vorzugsorientierung der c-Achse, zu der die Ebene besonders guter Supraleitung senkrecht steht, so angeordnet ist, daß eine höhere kritische Transportstromdichte durch die Ausrichtung in Fließrichtung des elektrischen Stromes erreicht wird, ein hoher Strom fließen kann und eine starke Magnetisierung 15 erzielt wird. Mit der Kristallorientierung des Keims kann die Kristallorientierung im zu modifizierenden Formkörper gesteuert werden. Dann ist es auch möglich, bei einem Rohr oder Ring durch entsprechende Anordnung mehrerer Keime eine Ausrichtung der c-Achse in radialer Richtung zu erzeugen, so daß die Ebene der stärksten Supraleitung in der Rohrwandung liegt und somit für den Einsatzzweck optimal 20 angepaßt werden kann. Das setzt aber voraus, daß in bestimmten Winkelgraden um die Zylinderachse herum eine neue Domäne oder/und ein neues Korn vorliegt, um die Orientierung entsprechend der Krümmung des Formkörpers anzupassen. Solche Formkörper bedingen dann zwangsläufig eine je nach Größe etwas erhöhte oder 25 sogar deutlich höhere Zahl an Domänen bzw. Körnern, z.B. sechs bis vierundzwanzig.

Ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials kann vorteilhafterweise in mehreren Segmenten hergestellt werden, die ggf. aneinandergepaßt oder besser sogar miteinander gefügt werden. Das Fügen kann insbesondere durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur erfolgen, bei der das Formkörpermateriale

5 noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird - ggf. unter Druck und ggf. unter Zusatz eines Auftragsmaterials auf

10 den miteinander zu fügenden Grenzflächen, aber auch z.B. durch eine einfache Klebung.

Für Formkörper, deren Oberflächen eine bestimmte Oberflächengüte, z.B. einen Mittenrauhwert R_a bestimmter Größe oder als Funktionsflächen eine bestimmte Form der Abbot'schen Tragkurve, erforderlich oder bei deren Geometrie bestimmte Maße von Längen, Winkeln oder/und Form- und Lagetoleranzen wie z.B. Ebenheit oder Parallelität eingehalten werden sollen, wird es oft notwendig sein, daß der Formkörper nach dem Abkühlen oberflächlich mechanisch nachbearbeitet wird, z.B. durch Schleifen, Läppen, Polieren oder/und Trommeln. Hierbei kann es auch sinnvoll sein, scharfe Kanten durch Schleifen mit einer Fase oder Verrundung bzw. durch Trommeln mit einer Verrundung zu versehen.

25 Ferner wird die Aufgabe gelöst mit einem Formkörper aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, der erhältlich ist durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17 und der mindestens ein Seltenerdelement ausgewählt aus der Gruppe von Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu enthält und der einen Maximalwert der Remanenzinduktion bei 77 K und 0 T von mindestens 1100 mT aufweist, vorzugsweise von mindestens 1200 mT, ganz besonders bevorzugt von mindestens 1300 mT, vor allem von mehr als 1400 mT.

30 Vorzugsweise ist der Formkörper ein Zylinder, ein Ring, ein Rohr oder eine Scheibe im wesentlichen bestehend aus einem oder mehreren Segmenten, der eine

Ausrichtung der c-Achsen der Körner oder des einen Korns aufweist im wesentlichen in Richtung der Zylinderachse/Plattenachse oder einer anderen Hauptrichtung des Formkörpers oder senkrecht zu ihr.

- 5 Der Formkörper kann dadurch gekennzeichnet sein, daß er im wesentlichen eine Zusammensetzung von $(Y/SE)_1Ba_2Cu_3O_x$ mit x im Bereich von 6,5 bis 7 aufweist, wobei Y oder/und SE im Überschuß auftreten kann. Vorteilhafterweise weist er zu mehr als 60 Vol.-%, besonders bevorzugt zu mehr als 70 oder zu mehr als 80 Vol.-%, eine Phase der Zusammensetzung $(Y/SE)_1Ba_2Cu_3O_x$ mit x im Bereich von 6,5 bis 7 auf. Wird der Anteil der 211-Phase jedoch zu gering, können sich die supraleitenden Eigenschaften verschlechtern.
- 10 Der Formkörper kann eine kritische Transportstromdichte von mindestens $4 \cdot 10^4$ A/cm² im externen Feld von 1 T bei 77 K aufweisen, vorzugsweise von mindestens $6 \cdot 10^4$ A/cm², besonders bevorzugt von mindestens $8 \cdot 10^4$ A/cm² und insbesondere von mindestens $9,7 \cdot 10^4$ A/cm². Er kann auch eine Bruchzähigkeit ermittelt aus dem Rißsystem um Härteeindrücke von mindestens 1 MPa √m aufweisen, vorzugsweise von mindestens 1,5 MPa √m. Ferner kann er eine Biegebruchfestigkeit von mindestens 300 MPa, vorzugsweise von mindestens 400 MPa aufweisen.
- 15
- 20 Mit dem erfindungsgemäß Verfahren gelang es, ohne Probleme eindomäne Formkörper mit z.B. 45 mm Durchmesser und 12 mm Höhe sowie z.B. 40 x 40 x 12 mm als quadratische Platten zu modifizieren (= zu vergüten).
- 25 Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können beispielsweise für Transformatoren, Stromunterbrecher, Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und als Magnete für unterschiedliche Zwecke verwendet werden.

Zeichnungen:

Die Figuren zeigen die Verteilung der magnetischen Remanenzinduktion zum Beispiel 1. Figur 1 gibt die Meßergebnisse des Vorläufermaterials und Figur 2 die 5 Meßergebnisse des erfindungsgemäß vergüteten Supraleitermaterials wieder.

Beispiele:

Im folgenden werden die Meßmethoden aufgeführt und wird die Erfindung in ausgewählten Ausführungsformen beispielhaft dargestellt:

10 Meßmethoden:

Messung der remanenten magnetischen Feldverteilung:

Zunächst wurde der aufzumagnetisierende supraleitende Formkörper bei Temperaturen oberhalb seiner Sprungtemperatur in das Feld eines konventionellen 15 Elektromagneten eingebracht. Dabei drang das Magnetfeld voll in den in diesem Zustand nicht supraleitenden Formkörper ein. Dann wurde der supraleitende Formkörper unter seine Sprungtemperatur T_c , in der Regel auf etwa 77 K, abgekühlt und anschließend das Feld des Elektromagneten vollständig heruntergefahren.

Dabei blieb ein Teil des magnetischen Flusses, die Remanenzinduktion, im 20 Supraleiter eingefroren. Die Messung der Verteilung dieser Remanenzinduktion erfolgte durch Abscannen der Formkörperoberfläche mittels einer HHP-VA Mikrohallsonde der Fa. Arepec. Die aktive Fläche der Sonde war bis zu einer Temperatur von 4,2 K herab verwendbar. Die Messungen wurden üblicherweise nur bei 77 K ausgeführt. Um die Mikrohallsonde vor einem Kontakt mit der

25 Formkörperoberfläche während der Messung zu schützen, wurde sie in einer PTFE-Halterung versenkt gehalten. Dadurch betrug der minimale Abstand der Sonde zur Formkörperoberfläche bei der Messung 0,3 mm. Mit diesem Abstand wurde der Maximalwert der Remanenzinduktion ermittelt. Das Abscannen der Formkörperoberfläche für die Ermittlung der Verteilung der Remanenzinduktion wurde 30 mit einem Abstand von 0,5 mm durchgeführt.

Die PTFE-Halterung wurde über eine Edelstahlstange mit einem 3D-Positioniersystem verbunden. Die Steuereinheit des 3D-Positioniersystems war ein CNC-Controller C116-4 der Fa. Isel, welche über eine RS 232-Schnittstelle von einem PC angesteuert werden konnte. Die Schrittmotoren konnten mit einer minimalen Schrittweite von 10 µm reproduzierbar positioniert werden. Der maximale Verfahrweg in X- und Y-Richtung betrug 32 cm, der in Z-Richtung 28 cm.

Zur Messung der Levitationskraft der supraleitenden Formkörper wurde ein Permanentmagnet aus 100 mm Höhe in Schritten von 0,5 mm auf die Oberfläche des auf 77 K abgekühlten Formkörpers abgesenkt und wieder in seine Ausgangsposition zurückgefahren. Der dabei verwendete Magnet war gemäß Standardisierung des Fachausschusses „Supraleitungswerkstoffe“ der Deutschen Gesellschaft für Materialkunde (DGM) ein zylinderförmiger SmCo-Magnet mit einem Durchmesser von 25 mm, einer Höhe von 15 mm und einer Remanenz an der Oberfläche $B_z(0)$ von 0,4 T. Die Positionierung erfolgte mit dem im Verfahren zur Messung der Remanenzinduktion beschriebenen Positioniersystem. Für die PC-gestützte Datenaufnahme wurde die mechanische Meßgröße Kraft in eine elektrische Meßgröße umgewandelt. Dazu wurde ein Dehnungsmeßstreifen-Sensor (DMS) KAP-S 0,05 der Fa. AST Dresden GmbH verwendet. Dieser Sensor wurde mit der maximal möglichen Spannung von 10 V betrieben; die zulässige Grenzkraft betrug 150 N. Die Auslesung der Meßdaten des Sensors erfolgte über ein digitales Multimeter, das vom PC über eine RS 232-Schnittstelle ausgelesen werden konnte.

Die Messung der Bruchzähigkeit konnte durch die Auswertung des von einem Vickers-Härteprüfkörper erzeugten Rißmusters erfolgen. Bei diesem nur bei spröden Materialien anwendbaren Verfahren wurden die Länge und die Konfiguration der im Härteprüfverfahren entstehenden Risse in Beziehung gesetzt zur eingesetzten Prüflast und zur ermittelten Härte des Materials. Die Härtindrücke wurden dabei mit einem Leitz Durimed 2-Kleinlasthärteprüfer mit Lasten zwischen 10 g und 500 g bei einer Verweilzeit des Prüfkörpers auf der Oberfläche von 15 s erzeugt. Die Auswertung der Rißsysteme erfolgte mit einem Rasterelektronenmikroskop.

Messung des kritischen Transportstromes:

Die kritischen Transportstromdichten wurden nach der konventionellen Vierpunkt-Methode ermittelt. Dabei werden im Pulsbetrieb bei einer Pulsdauer von 1 ms 5 Ströme bis zu einer Stärke von 400 A durch die Probe (Querschnittsfläche 0,25 mm²) geführt. Zur Kontaktierung wurden niederohmige Silberkontakte (0,04 mOhm) in die Probe eingebrannt.

Beispiel 1 :

Es wurde ein Formkörper der Zusammensetzung $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, der zusätzlich 25 mol% Y_2O_3 und 1 Gew.% CeO_2 enthielt, bei Temperaturen bis zu 1045 °C durch einen Schmelzwachstumsprozeß mit oben sitzendem Keim (top-seeded-melt-growth TSMG) hergestellt. Das Gefüge bestand aus YBCO 123 mit einer hohen Dichte an 15 feinsten Partikeln von YBCO 211.

Die Abmessungen des fertig texturierten plattenförmigen Formkörpers betrugen 34 x 34 x 12 mm. Der Formkörper wies nach der Texturierung keine oberflächennahen makroskopischen Risse auf. Die nach der Texturierung gemessene Verteilung der Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert der Remanenzinduktion $B_{z,max}$ von 20 820 mT (Figur 1). Die kegelförmige Geometrie dieser Verteilung zeigt die magnetische Eindomäigkeit des Formkörpers.

Dieser Formkörper wurde danach beschichtet und durch Infiltration erfindungsgemäß vergütet:

Zunächst wurde ein Auftragsmaterial, auch Infiltrat bezeichnet, der Ausgangszusammensetzung $Yb_1Ba_2Cu_3O_v$ durch Feinmahlung in ein sehr feinkörniges Pulver überführt und mit einem Spatel in einer Schichtdicke von etwa 2 mm auf die gesamte Formkörperoberfläche aufgebracht. Dann wurde der Formkörper mit dem Auftragsmaterial folgender Temperaturbehandlung unterzogen:

- 30 1. Aufheizen in 3 h auf 900 °C
2. Aufheizen in 1 h auf 960 °C

3. Haltezeit 25 h bei 960 °C
4. Abkühlen in 70 h auf 890 °C mit einer Abkühlrate von 1 K/h
5. Abkühlen in 25 h auf 20 °C.

Die nach der hierbei erfolgten Infiltration (= Vergütung) gemessene Verteilung der
5 Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert $B_{z,\max}$ von 1026 mT (Figur 2).

Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 ein texturierter Formkörper mit Abmessungen 38x38x12
10 mm³ hergestellt. Anders als in Beispiel 1 wurde als Auftragsmaterial Er-123
verwendet. Die nach der Texturierung gemessene Verteilung der
Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert der Remanenzinduktion $B_{z,\max}$ von
902 mT.

15 Dann wurde der Formkörper mit dem Auftragsmaterial folgender
Temperaturbehandlung unterzogen:

1. Aufheizen in 12 h auf 900 °C
2. Aufheizen in 3 h auf 980 °C
3. Haltezeit 3 h bei 980 °C
- 20 4. Abkühlen in 2 h auf 970 °C
5. Haltezeit 10 h bei 970 °C
6. Abkühlen in 60 h auf 900 °C
7. Abkühlen in 30 h auf 25 °C.

Die nach der hierbei erfolgten Infiltration (= Vergütung) gemessene Verteilung der
25 Remanenzinduktion ergab einen Maximalwert $B_{z,\max}$ von 990 mT.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Vergüten von Formkörpern aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO, dadurch gekennzeichnet, daß auf mindestens einen Teil mindestens einer Oberfläche des Formkörpers eine Beschichtung aus einem Auftragsmaterial aufgebracht wird, wobei das Auftragsmaterial zumindest teilweise bei einer tieferen Temperatur als das Formkörpermaterial schmilzt oder/und bei einer tieferen Temperatur als jenes Material fließfähig ist, wobei der Formkörper mit dem aufgebrachten Auftragsmaterial auf eine Temperatur aufgeheizt wird, bei der das Formkörpermaterial noch nicht schmilzt oder/und noch nicht fließfähig ist, aber bei der das Auftragsmaterial im zumindest teilweise aufgeschmolzenen oder/und fließfähigen Zustand ist und wobei mindestens ein Teil eines Oberflächen-nahen Bereiches des Formkörpers bei dieser Temperatur oder/und einem nachfolgenden Abkühlen modifiziert wird, und bei dem der derart behandelte Formkörper beim Abkühlen oder/und bei einer nachfolgenden Wärmebehandlung mit Sauerstoff angereichert wird, wobei die Modifizierung zur Erhöhung der Remanenzinduktion oder/und der kritischen Stromdichte des mit Sauerstoff angereicherten Formkörpers beiträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Supraleitermaterial mindestens ein Seltenerdelement einschließlich Lanthan und Yttrium sowie mindestens Barium, Kupfer und Sauerstoff und gegebenenfalls auch Elemente aus der Gruppe ausgewählt aus Be, Mg, Ca, Sr, Zn, Cd, Sc, Zr, Hf, Pt, Pd, Os, Ir, Ru, Cu, Ag, Au, Hg, Tl, Pb, Bi und S enthält.
3. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials hergestellt wurde durch ein Schmelztexturierungsverfahren, durch ein Zonenschmelzverfahren, durch ein Einkristallzüchtungsverfahren oder durch Herstellung eines texturierten polykristallinen Supraleitermaterials.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials vor oder/und nach der Modifizierung ein bis hundert Körner oder/und ein bis hundert Domänen aufweist, vorzugsweise nur ein Korn und bis zu vier Domänen.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der unbehandelte oder/und behandelte Formkörper des Supraleitermaterials, das Auftragsmaterial oder/und das Schichtmaterial Phasen enthält, die ausgewählt sind aus der Gruppe von Phasen entsprechend einer annähernden Zusammensetzung von $Y_1Ba_2Cu_3O_v$, $Y_2Ba_1Cu_1O_w$, $Yb_1Ba_2Cu_3O_v$,
10 $Yb_2Ba_1Cu_1O_w$, $Er_1Ba_2Cu_3O_v$, $Er_2Ba_1Cu_1O_w$, $Sm_1Ba_2Cu_3O_v$, $Sm_2Ba_1Cu_1O_w$,
 $Nd_1Ba_2Cu_3O_v$, $Nd_4Ba_2Cu_2O_w$, Y_2O_3 , CeO_2 , Pt , PtO_2 , Ag und AgO_2 , wobei Y , Yb ,
15 Sm oder/und Nd teilweise auch durch andere Lanthaniden oder Y substituiert sein können und wobei in Ag oder/und AgO_2 auch andere verwandte chemische Elemente auftreten können.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der unbehandelte oder/und behandelte Formkörper des Supraleitermaterials, das Auftragsmaterial oder/und das Schichtmaterial Calcium oder/und andere Kationen aufweist, die die Bandstruktur der Elektronen verändern und zu höheren kritischen Transportstromdichten beitragen.
20
7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials oder/und das Auftragsmaterial mindestens einen Gradienten bezüglich der chemischen Zusammensetzung, des Gefüges oder/und der peritektischen, Fließ- oder Schmelztemperatur aufweist.
25
8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Auftragsmaterial in einer Schichtdicke im Bereich von 1 μm und 5 mm, vorzugsweise 10 μm bis 3 mm, besonders bevorzugt von 50 μm und 2 mm, aufgebracht wird.
30

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß als Auftragsmaterial ein Pulver, ein Formkörper oder/und eine Beschichtung aufgebracht wird – als Pulver vorzugsweise ein

5

Pulvergemisch oder Granulat, als Formkörper vorzugsweise ein gepreßter, kalzinierter, gesinterter oder erschmolzener Formkörper, als Beschichtung vorzugsweise eine physikalisch oder/und chemisch abgeschiedene, im wesentlichen durch Fällen, Sprühen bzw. Sprühpyrolyse hergestellte Beschichtung.

10

10. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein pulverförmiges Auftragsmaterial aufgebracht wird, daß ein Formkörper des Auftragsmaterials auf die entsprechende Oberfläche des Formkörpers des Supraleitermaterials aufgesetzt wird oder/und daß aus der Gasphase, aus einer Lösung oder Suspension heraus bzw. mit einem Aerosol beschichtet wird.

15

11. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der beschichtete Formkörper des Supraleitermaterials so lange bei einer Temperatur entsprechend Anspruch 1 gehalten wird, daß ein Teil des Auftragsmaterials in das Supraleitermaterial eindiffundieren bzw. eindringen kann.

20

12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Modifizierung des Supraleitermaterials im Formkörper des Supraleitermaterials oder/und im aus dem Auftragsmaterial hergestellten Schichtmaterial ein Gradient erzeugt wird.

25

13. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der restliche Keim, das Schichtmaterial oder/und die unebene Oberfläche des Formkörpers nach der Modifizierung des Supraleitermaterials mechanisch entfernt wird und daß der Formkörper nachträglich ggf. einer Wärmebehandlung unterzogen wird.

30

14. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Formkörper des Supraleitermaterials im wesentlichen in Form von Platten, Vollzylindern, Hohlzylindern, Ringen, Scheiben, Stäben, Rohren, Drähten, Bändern oder Spulen hergestellt wird.

5

15. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper des Supraleitermaterials während der Brände und Wärmebehandlungen im direkten Kontakt steht nur mit einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO und ggf. mit einem Auftragsmaterial.

10

16. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials mehrere in Abstand zueinander stehende Keime aufweist, deren c-Achsen entweder in einer der Hauptachsen oder Hauptrichtungen der Geometrie des Formkörpers oder senkrecht dazu orientiert stehen.

15

17. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein großformatiger Formkörper des Supraleitermaterials in mehreren Segmenten hergestellt wird, die ggf. miteinander gefügt werden, insbesondere durch Wärmebehandlung bei einer Temperatur entsprechend Anspruch 1, ggf. unter Anwendung von Druck und ggf. unter Zusatz eines Auftragsmaterials auf den miteinander zu fügenden Grenzflächen.

20

18. Formkörper aus einem Supraleitermaterial auf Basis (Y/SE)BaCuO erhältlich durch ein Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß er mindestens ein Seltenerdelement ausgewählt aus der Gruppe von Y, La, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb und Lu enthält und daß er einen Maximalwert der Remanenzinduktion bei 77 K und 0 T von mindestens 1100 mT aufweist, vorzugsweise von mindestens 1200 mT, ganz besonders bevorzugt von mindestens 1300 mT, vor allem von mehr als 1400 mT.

25

30

19. Formkörper nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß ein Zylinder, ein Ring, ein Rohr oder eine Scheibe im wesentlichen bestehend aus einem oder mehreren Segmenten eine Ausrichtung der c-Achsen der Körper oder des einen Korns aufweist im wesentlichen in Richtung der Zylinderachse/Plattenachse oder einer anderen Hauptrichtung des Formkörpers oder senkrecht zu ihr.

5

20. Formkörper nach Anspruch 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, daß er im wesentlichen eine Zusammensetzung von $(Y/SE)_1Ba_2Cu_3O_x$ mit x im Bereich von 6,5 bis 7 aufweist, wobei Y oder/und SE im Überschuß auftreten kann.

10

21. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß er zu mehr als 60 Vol.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Vol.-%, aus einer Phase der Zusammensetzung $(Y/SE)_1Ba_2Cu_3O_x$ mit x im Bereich von 6,5 bis 7 besteht, vorzugsweise zu mehr als 90 %, besonders bevorzugt zu mehr als 95 %.

15

22. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß er eine kritische Transportstromdichte von mindestens $4 \cdot 10^4 A/cm^2$ im externen Feld von 1 T bei 77 K aufweist, vorzugsweise von mindestens $6 \cdot 10^4 A/cm^2$, besonders bevorzugt von mindestens $8 \cdot 10^4 A/cm^2$.

20

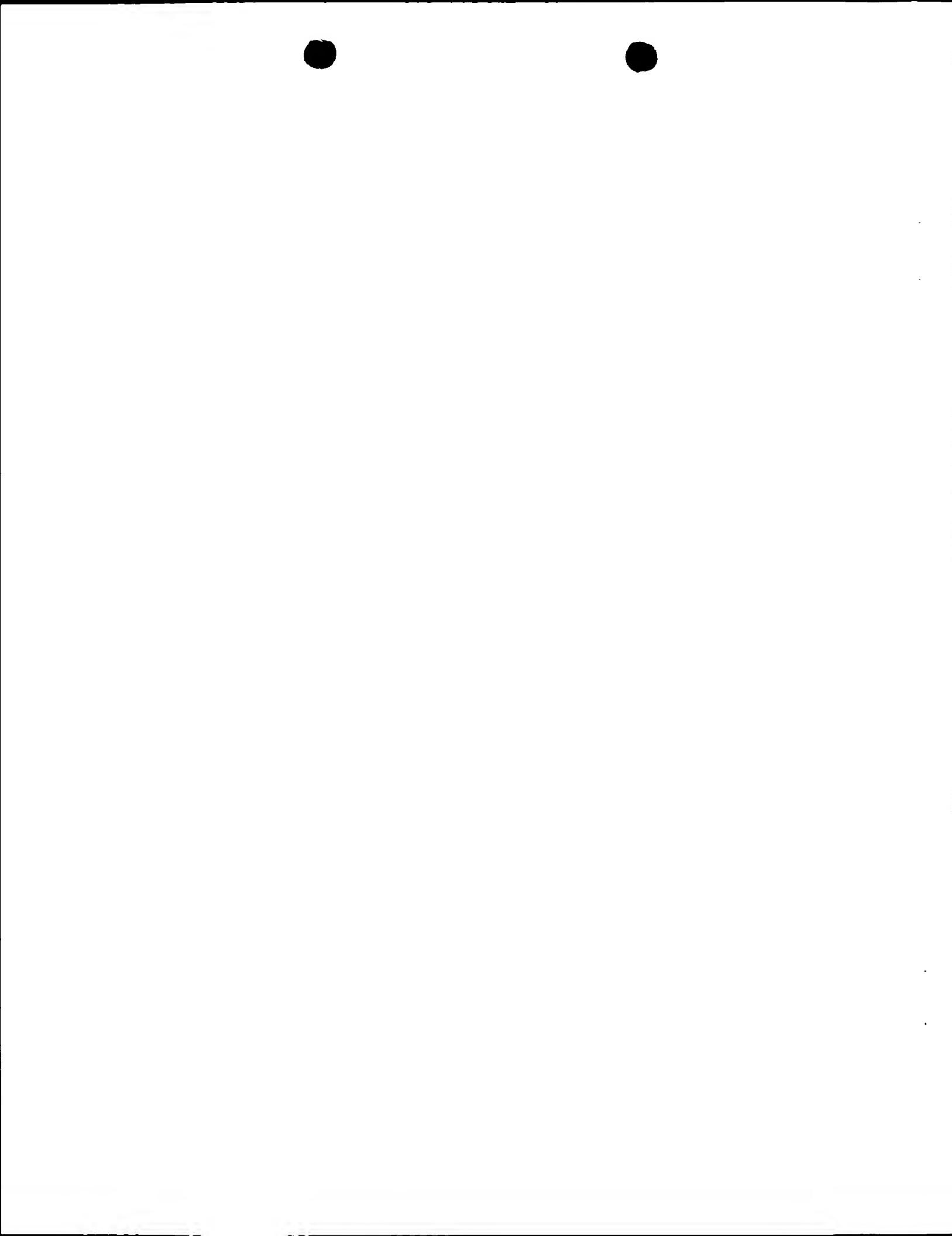
23. Formkörper nach mindestens einem der Ansprüche 18 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß er eine Bruchzähigkeit ermittelt aus dem Rißsystem um Härteeindrücke von mindestens 1 MPa \sqrt{m} aufweist, vorzugsweise von mindestens 1,5 MPa \sqrt{m} .

25

24. Verwendung eines Formkörpers aus einem Supraleitermaterial hergestellt nach einem der Ansprüche 1 bis 17 auf Basis $(Y/SE)BaCuO$ für Transformatoren, Stromunterbrecher, Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und als Magnete, insbesondere als Kryolager, in Schwungmassenspeichern, in Teilchenbeschleunigern, in Rotoren elektrischer Maschinen.

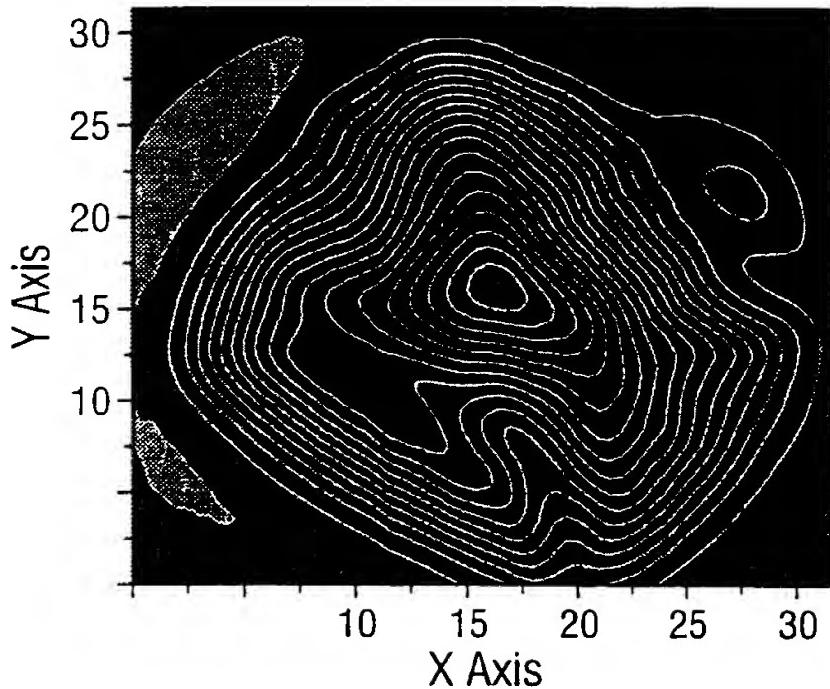
30

25. Verwendung eines Formkörpers aus einem Supraleitermaterial nach einem der Ansprüche 18 bis 23 für Transformatoren, Stromunterbrecher,
Stromzuführungen, magnetische Abschirmungen, magnetische Lager oder/und
als Magnete, insbesondere als Kryolager, in Schwungmassenspeichern, in
5 Teilchenbeschleunigern, in Rotoren elektrischer Maschinen.



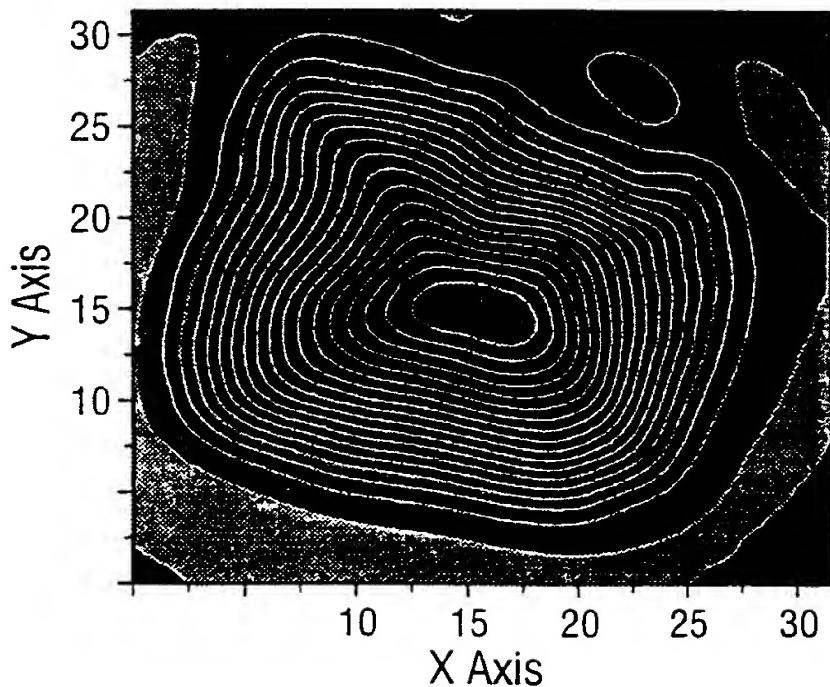
1/3

Vor der Infiltration
 $B_{\max} = 902 \text{ mT}$

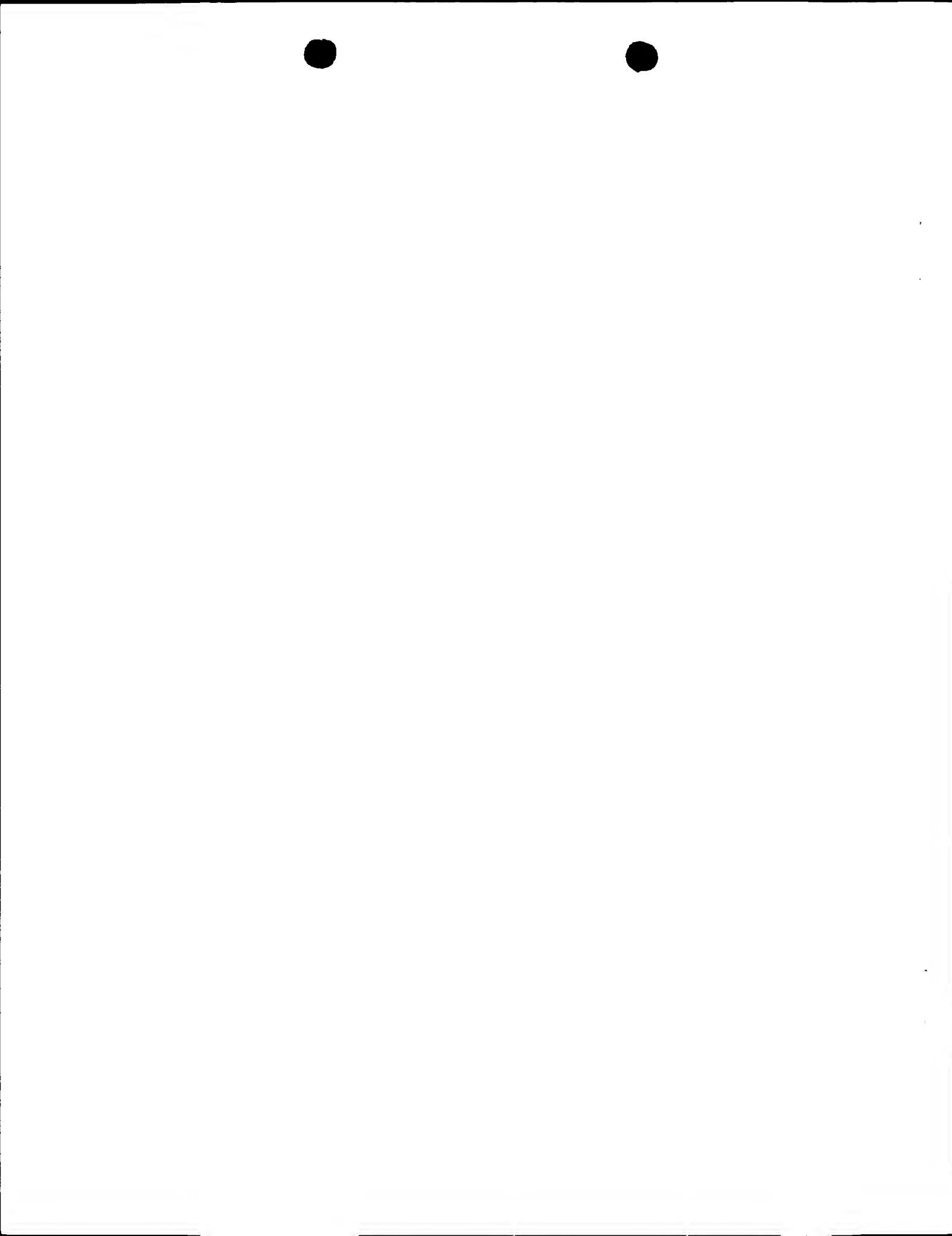


755.0 - 800.0
710.0 - 755.0
665.0 - 710.0
620.0 - 665.0
575.0 - 620.0
530.0 - 575.0
485.0 - 530.0
440.0 - 485.0
395.0 - 440.0
350.0 - 395.0
305.0 - 350.0
260.0 - 305.0
215.0 - 260.0
170.0 - 215.0
125.0 - 170.0
80.00 - 125.0
35.00 - 80.00
-10.00 - 35.00
-55.00 -- -10.00
-100.0 -- -55.00

Nach der Infiltration
 $B_{\max} = 990 \text{ mT}$



850.0 - 900.0
800.0 - 850.0
750.0 - 800.0
700.0 - 750.0
650.0 - 700.0
600.0 - 650.0
550.0 - 600.0
500.0 - 550.0
450.0 - 500.0
400.0 - 450.0
350.0 - 400.0
300.0 - 350.0
250.0 - 300.0
200.0 - 250.0
150.0 - 200.0
100.0 - 150.0
50.00 - 100.0
0.00 - 50.00
-50.00 - 0.00
-100.0 -- -50.00

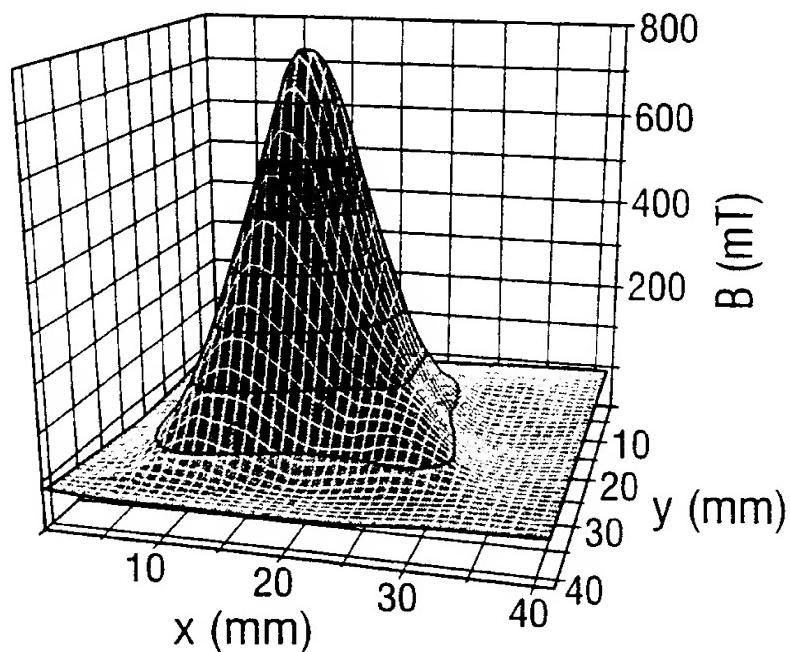


^{2/3}

Erhöhung der Remanenzinduktion durch Yb-Infiltration

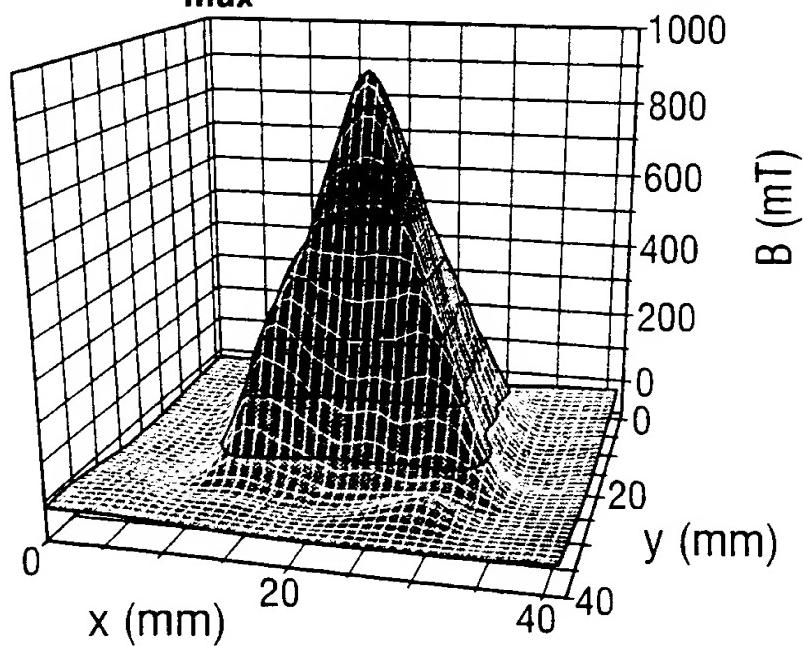
Vor der Infiltration

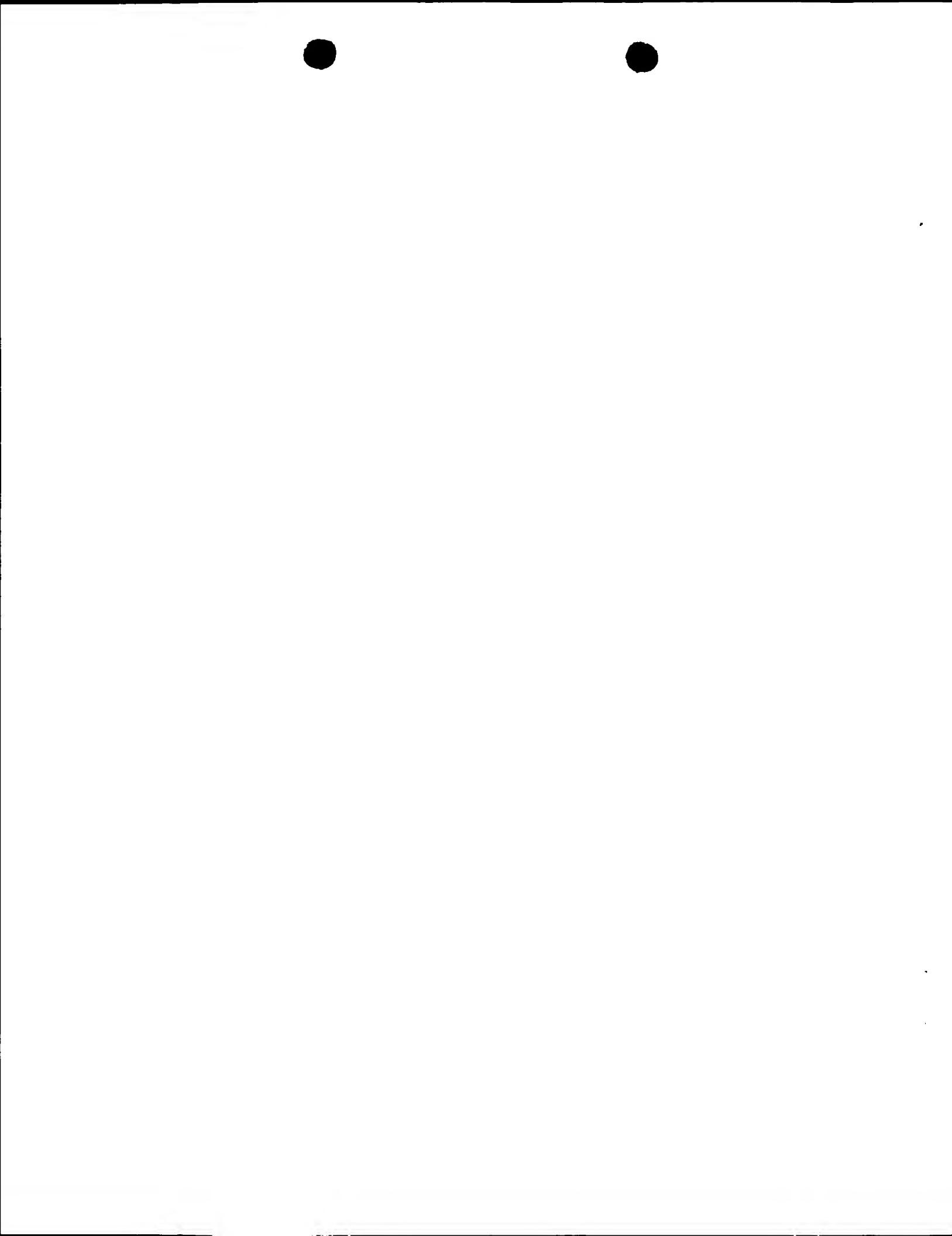
$$B_{\max} = 820 \text{ mT}$$



Nach der Infiltration

$$B_{\max} = 1026 \text{ mT}$$

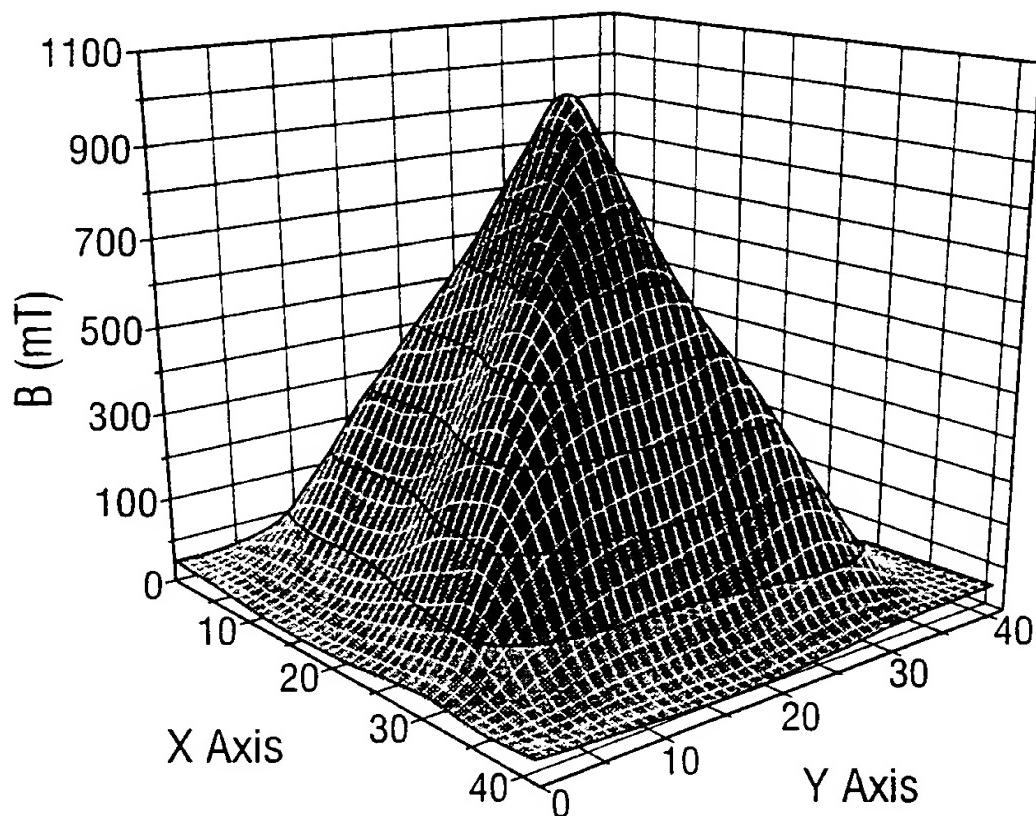


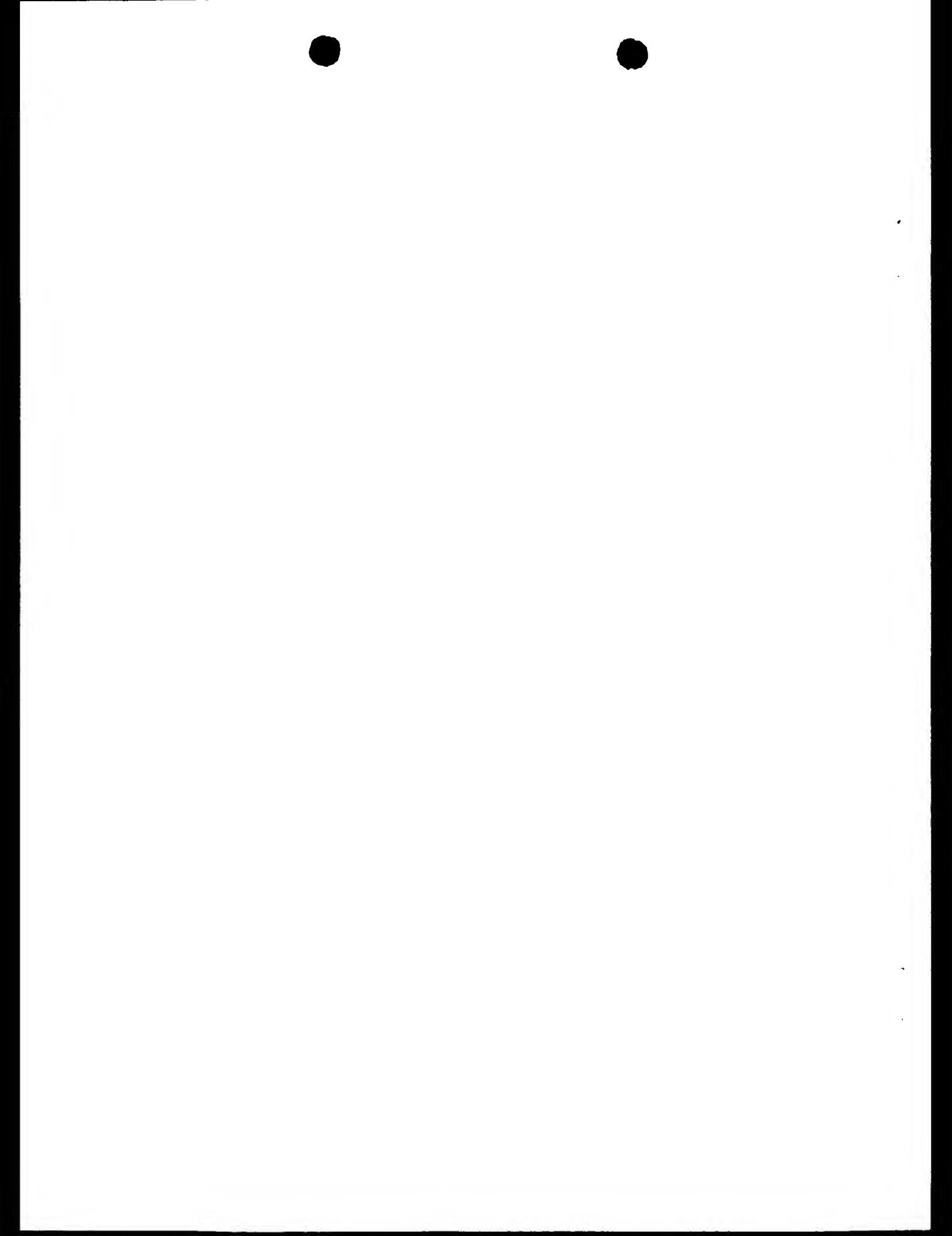


3/3

**Nach dem modifizierten
TSMG-Verfahren texturierter,
nicht durch Infiltration
nachbehandelter Formkörper**

$$B_{z,\max} = 1226 \text{ mT}$$





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 99/06680

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 H01L39/24

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 H01L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 837 513 A (INT SUPERCONDUCTIVITY TECH ; TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO (JP)) 22 April 1998 (1998-04-22) abstract; figure 1	1
A	DE 42 43 053 A (NIPPON STEEL CORP) 24 June 1993 (1993-06-24) abstract; figure 1	1
A	EP 0 486 698 A (NIPPON STEEL CORP) 27 May 1992 (1992-05-27) abstract	1

 Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the International filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search

21 December 1999

Date of mailing of the International search report

11/01/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Pelsers, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 99/06680

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
EP 0837513	A	22-04-1998	JP	10125148 A	15-05-1998
			US	5974336 A	26-10-1999
DE 4243053	A	24-06-1993	JP	2838742 B	16-12-1998
			JP	5170598 A	09-07-1993
			FR	2685978 A	09-07-1993
			GB	2262519 A, B	23-06-1993
			US	5571776 A	05-11-1996
EP 0486698	A	27-05-1992	DE	69114445 D	14-12-1995
			DE	69114445 T	21-03-1996
			WO	9119029 A	12-12-1991
			JP	2556401 B	20-11-1996
			JP	5193938 A	03-08-1993
			US	5308799 A	03-05-1994

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 9123 Ah/ri	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No PCT/EP99/06680	International filing date (day/month/year) 10 September 1999 (10.09.99)	Priority date (day/month/year) 27 February 1999 (27.02.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC H01L 39 24		
Applicant NEXANS SUPERCONDUCTORS GMBH		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of <u>9</u> sheets, including this cover sheet.
<input checked="" type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).
These annexes consist of a total of <u>7</u> sheets.
3. This report contains indications relating to the following items:
I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report
II <input type="checkbox"/> Priority
III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention
V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
VI <input checked="" type="checkbox"/> Certain documents cited
VII <input checked="" type="checkbox"/> Certain defects in the international application
VIII <input checked="" type="checkbox"/> Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 19 September 2000 (19.09.00)	Date of completion of this report 18 June 2001 (18.06.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Faxsimile No.	Telephone No.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP99/06680

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments*)

the international application as originally filed.

the description. pages 1-3, 5-18, 21, 22, as originally filed,

pages _____, filed with the demand.

pages 4, 19, 20, 23, filed with the letter of 23 April 2001 (23.04.2001)

pages _____, filed with the letter of _____

the claims. Nos. 2-21, 23-25, as originally filed,

Nos. _____, as amended under Article 19,

Nos. _____, filed with the demand,

Nos. 1, 22, filed with the letter of 23 April 2001 (23.04.2001)

Nos. _____, filed with the letter of _____

the drawings. sheets/fig _____, as originally filed,

sheets/fig _____, filed with the demand,

sheets/fig 1, 2, filed with the letter of 23 April 2001 (23.04.2001)

sheets/fig _____, filed with the letter of _____

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

the description. pages _____

the claims. Nos. _____

the drawings. sheets/fig _____

3. This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No.
PCT/EP 99/06680**I. Basis of the report**

1. This report has been drawn on the basis of (*Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments*)

In Claim 1 the feature originally used "in which the moulded article material does not yet melt and/or cannot yet flow but in which the application material is in at least a partially melted and/or flowable state" was amended in "in which the moulded article material is in at least a partially melted and/or flowable state". This amendment does not meet the requirements of PCT Rule 70.2(c) and is therefore not taken into consideration for the preliminary examination report.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No

PCT/EP99/06680

III. Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability

The questions whether the claimed invention appears to be novel, to involve an inventive step (to be non obvious), or to be industrially applicable have not been examined in respect of:

the entire international application.

claims Nos 18-23, 25

because

the said international application, or the said claims Nos. _____ relate to the following subject matter which does not require an international preliminary examination (*specify*)

the description, claims or drawings (*indicate particular elements below*) or said claims Nos. _____ are so unclear that no meaningful opinion could be formed (*specify*):

the claims, or said claims Nos. 18-23, 25 are so inadequately supported by the description that no meaningful opinion could be formed.

no international search report has been established for said claims Nos. _____



Supplemental Box

(To be used when the space in any of the preceding boxes is not sufficient)

Continuation of: III

1. Claim 18 does not meet the requirements of PCT Article 6 because a moulded article with a maximum value of the remanent induction at 77 K and 0 T of at least 1100 mT is not supported by the description (cf. present embodiments 1 and 2 with $B_{z,\max} < 1100$ mT). The particularly preferred remanent induction to be achieved of more than 1200 mT, 1300 mT or 1400 mT is supported even less. The claimed subject matter therefore appears with respect to the possibilities of the present refining method, which possibilities are actually disclosed in the description, to be a speculative desired result for which a person skilled in the art cannot deduce any concrete hints to achieve it from the description. Data filed later cannot correct this defect.

2. Claims 19 to 23 and 25 are not supported either because they are dependent on Claim 18 and do not allow reasonable examination of novelty and inventive step.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.
PCT/EP 99/06680**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

1. Statement

Novelty (N)	Claims	16-17	YES
	Claims	1-15, 24	NO
Inventive step (IS)	Claims	16-17	YES
	Claims	1-15, 24	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-17, 24	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

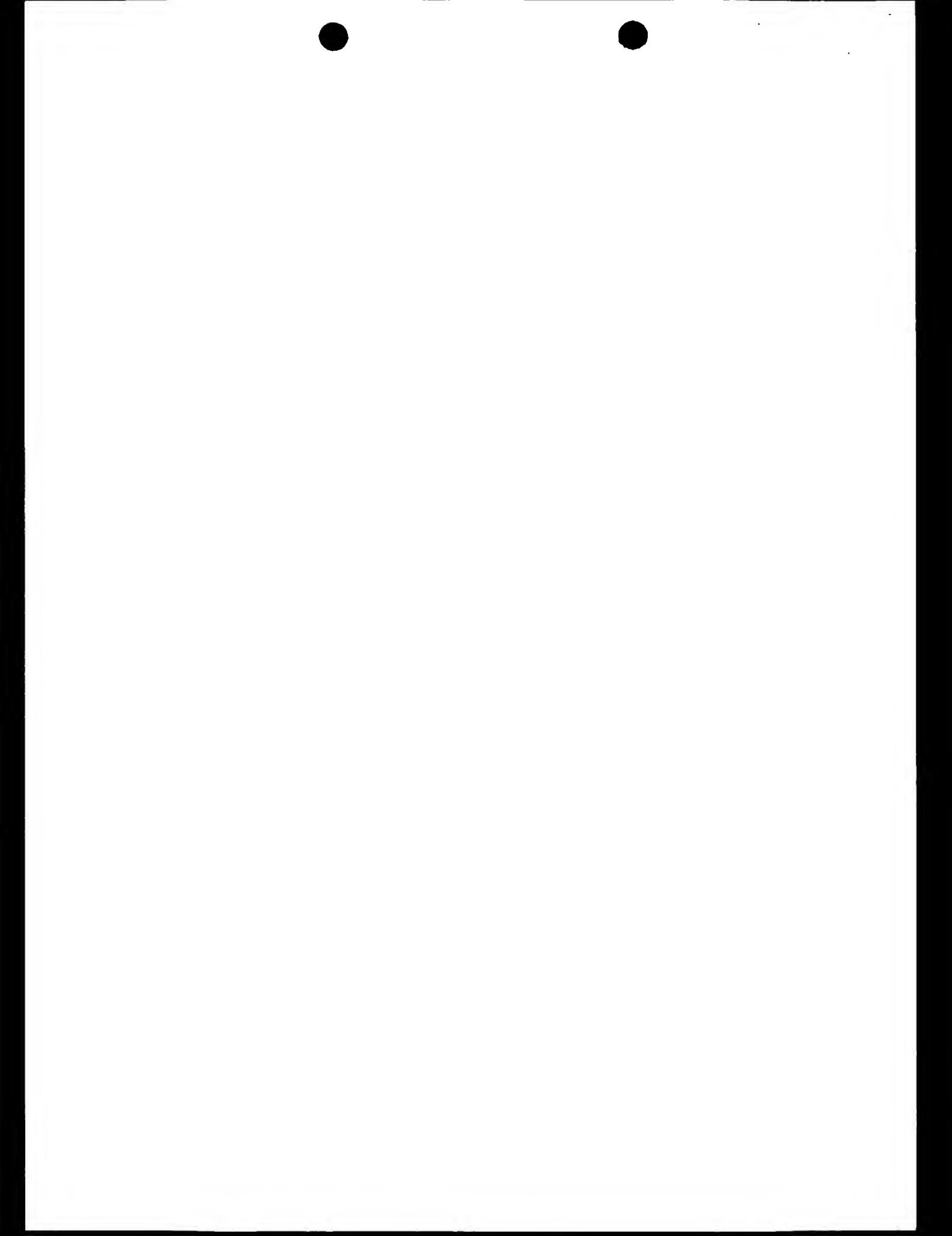
1. This report makes reference to the following documents:

D1 WO-A-00/15581 (cf. Box VI of this report)

D2 EP-A1-0 837 513.

2. The method according to Claim 1 is not novel as defined in PCT Article 33(2). The reasons are set out below.

D1 discloses a method for healing cracks in Y-Ba-Cu-O moulded articles in which a coating material (filling material) that melts at a lower temperature than the material of the moulded article and/or is flowable at a lower temperature than said material, is applied to the moulded article, which, treated in this manner, is heated to a temperature at which only the coating material melts or is flowable (cf. Claim 1 and Example 1 in D1). D1 also teaches that the moulded article has to be treated later thermally with the heated coating material in a gas containing oxygen to improve the superconducting properties (cf. page 10, lines 4 to 6 in D1). This method is a refining method which is used to



"modify" the surface of the moulded article by the coating material partially "infiltrating" the sub-surface region of the moulded article (cf. page 5, lines 13 to 19 in D1) and also the magnetic properties, in particular the levitation force and the maximum remanent induction, are improved (cf. page 10, lines 18 to 23 in D1).

In the method according to Claim 1 a superconducting moulded article fault-free per se is not taken as the point of departure nor is the type of refining inclusively used in D1 of epitaxial recrystallisation of the coating material entered (infiltrated) partially in the surface of the moulded article.

The method of D1 can be read therefore in response to the subject matter of present Claim 1 and can be considered to be prejudicial to novelty.

3. Dependent Claims 2 to 15 and 24 do not contain any features which, combined with the features of any claim to which they refer, meet the PCT requirements concerning inventive step (PCT Article 33(3)). The reasons are set out below:

Claim 2: cf. Claims 3 to 5 in D1;

Claims 3 to 4: cf. Claim 17 and page 10, lines 25 to 31 in D1;

Claim 5: cf. page 11, lines 4 to 11;

Claim 6: cf. page 11, lines 27 to 30 in D1;

Claims 7 and 12: implicit feature of D1 (cf. page 14, lines 24 to 28 of the present description);

Claim 8: cf. page 9, lines 2 to 6 in D1;

Claims 9 to 10: cf. page 4, lines 18-29 and page 12, lines 20 to 22 in D1;



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No
PCT/EP 99/06680

Claim 11: cf. page 8, lines 27 to 32 in conjunction with page 12, lines 24 to 25 in D1;

Claim 13: cf. page 10, lines 8 to 17 in D1;

Claim 14: cf. page 4, lines 1 to 7 in D1;

Claim 15: cf. Example 1 in D1;

Claim 24: cf. page 12, lines 1 to 4 in D1.



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**VI. Certain documents cited**

1. Certain published documents (Rule 70.10)

Application No. Patent No.	Publication date (day/month/year)	Filing date (day/month/year)	Priority date (valid claim) (day/month/year)
WO 00 15581 A1	23 March 2000 (23.03.2000)	10 September 1999 (10.09.1999)	14 September 1998 (14.09.1998)

2. Non-written disclosures (Rule 70.9)

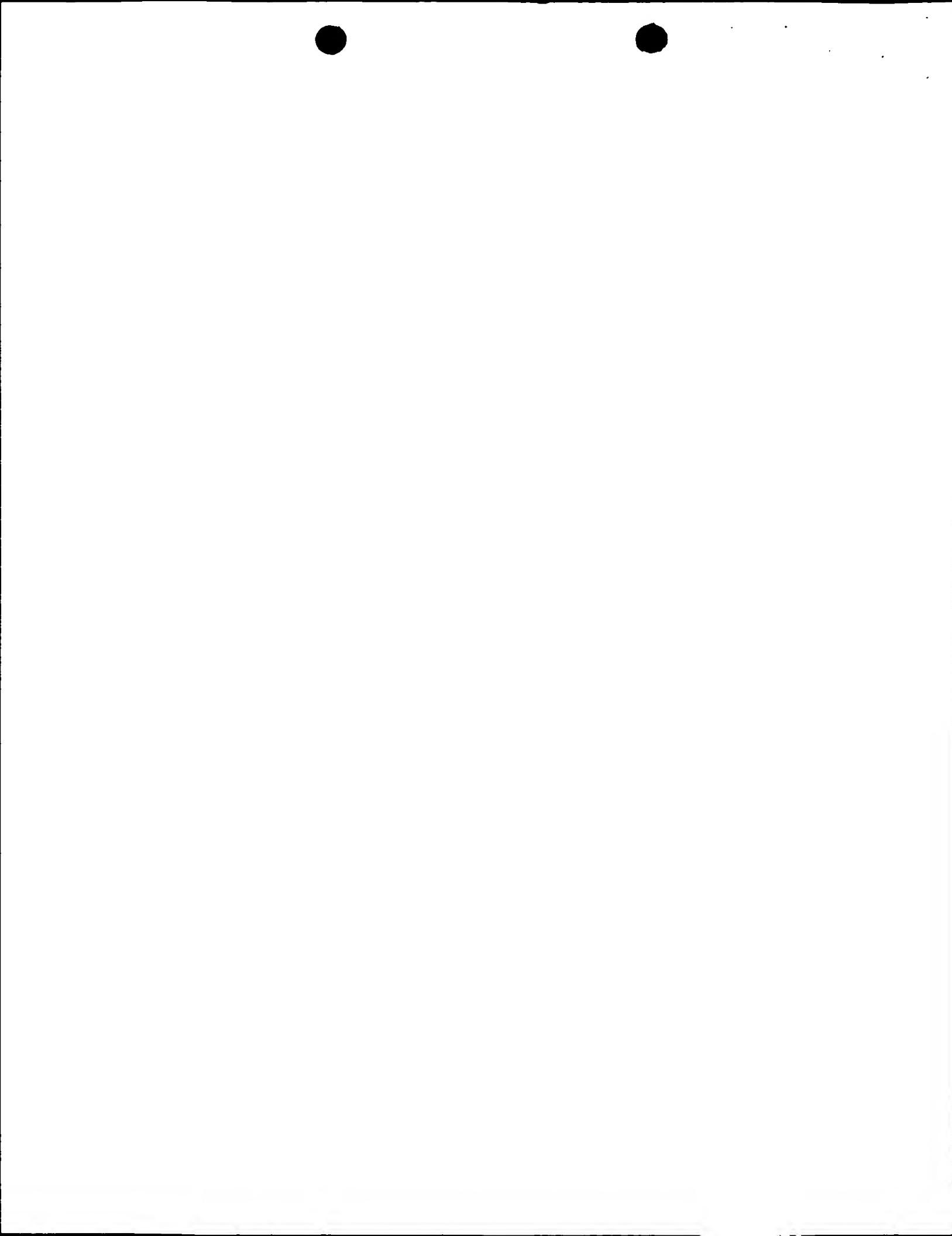
Kind of non-written disclosure	Date of non-written disclosure (day/month/year)	Date of written disclosure referring to non-written disclosure (day/month/year)



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORTInternational application No
PCT/EP 99/06680**VII. Certain defects in the international application**

The following defects in the form or contents of the international application have been noted:

1. The applicant should note that "complete inclusion of a document by mentioning it in the application" (cf. page 4, lines 1 to 2 of the description) is not possible in many contracting states (cf. e.g. EPC).

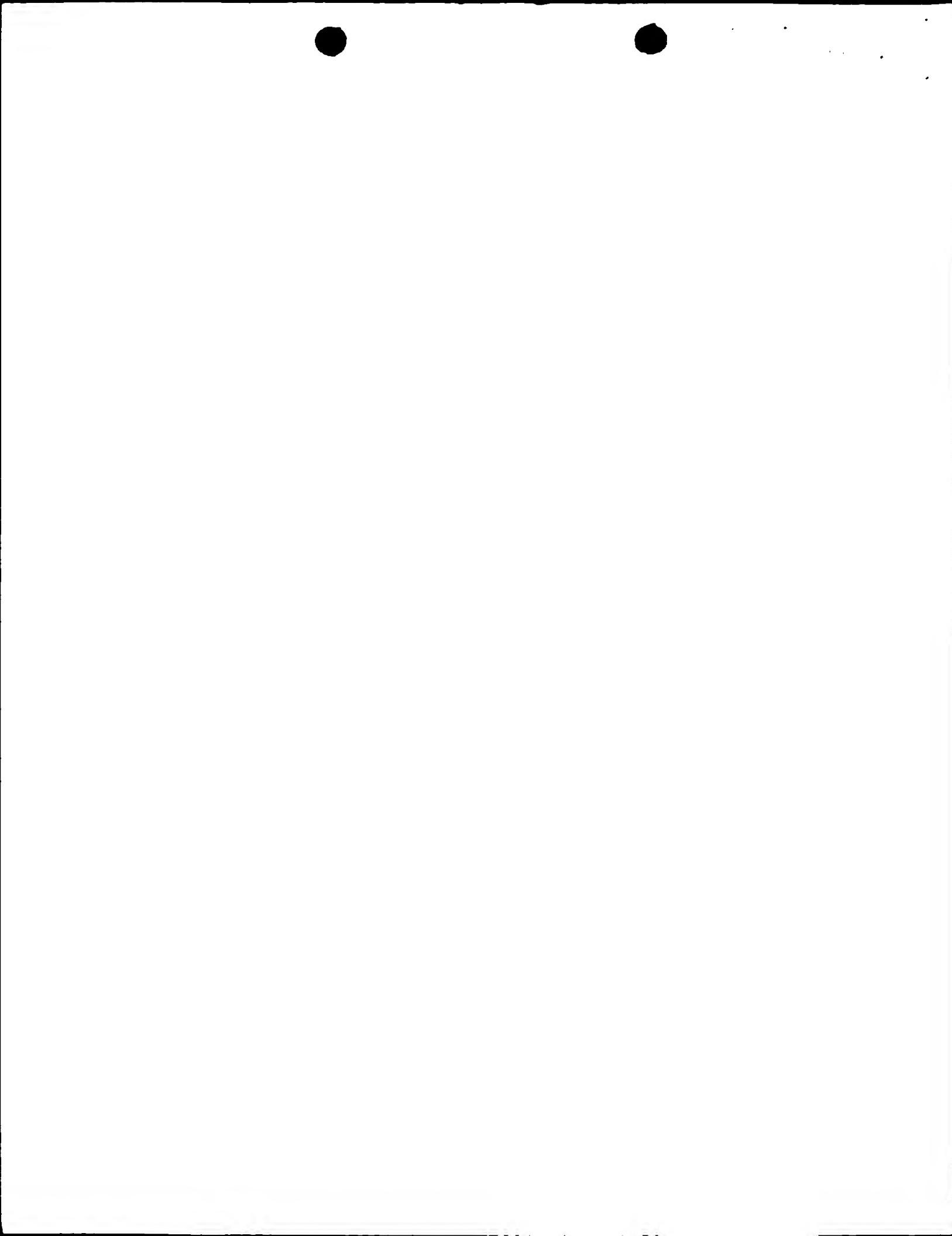


VIII. Certain observations on the international application

The following observations on the clarity of the claims, description, and drawings or on the question whether the claims are fully supported by the description, are made:

The present set of claims has the problems of clarity set out below.

1. The term "superconducting material based on (Y/SE)BaCuO" in Claims 1, 15, 18 and 24 and the term "composition (Y/SE)₁Ba₂Cu₃O_x" in Claims 20 to 21 is unclear because of the notation "(Y/SE)". It is not clear whether "(Y/SE)" means that either Y or a SE element is present at the same time in the composition or that Y and SE are present in the form of a mixture. In the first case the standard formulation "SE-Ba-Cu-O with SE=Y or a rare earth" would be applied (cf. page 5, lines 14 to 15 of the description). In the second case the notation "(Y/SE)" is standard. Claims should be clear per se.
2. The terminology should be consistent throughout the application (PCT Rule 10.2). The expression "moulded article" should therefore only be used for the superconducting base structure before coating with the coating material and thus be used before refining (cf. Claims 18 to 25).
3. In Claims 5 and 6 it is not clear what is meant by the wording "the untreated or/and treated moulded article" and by the expression "layer material" as opposed to "application material". Moreover, in Claim 5 the way in which the compositions listed are associated with the moulded article material, the application material and the layer material is not clear. Necessary and merely optional components of



INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP 99/06680

VIII. Certain observations on the international application

the individual materials are not distinguished from each other. The frequent use of the expression "or/and" makes it more difficult to understand the claim.

